

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## WEST Search History

DATE: Tuesday, July 15, 2003

### Set Name Query

side by side

### Hit Count Set Name

result set

*DB=TDBD; PLUR=YES; OP=ADJ*

L12	ascorbic acid near ester	0	L12
-----	--------------------------	---	-----

*DB=USPT; PLUR=YES; OP=ADJ*

L11	L9 and (textile or fiber)	83	L11
-----	---------------------------	----	-----

L10	L9 and 442/clas	0	L10
-----	-----------------	---	-----

L9	ascorbic acid near ester	377	L9
----	--------------------------	-----	----

*DB=JPAB,DWPI; PLUR=YES; OP=ADJ*

L8	L7 and (textile or fiber)	0	L8
----	---------------------------	---	----

L7	ascorbic acid near ester	276	L7
----	--------------------------	-----	----

L6	tetrapalmitoyl	1	L6
----	----------------	---	----

L5	ascorbyl tetrapalmitate	0	L5
----	-------------------------	---	----

L4	(fiber or textile) and ascorbyl ester	0	L4
----	---------------------------------------	---	----

L3	(fiber or textile) and ascorbic acid ester	0	L3
----	--	---	----

L2	(fiber or textile) and ascorbic acid	250	L2
----	--------------------------------------	-----	----

L1	(fiber or material) and ascorbic acid	2265	L1
----	---------------------------------------	------	----

END OF SEARCH HISTORY

> d hist

(FILE 'HOME' ENTERED AT 09:11:14 ON 15 JUL 2003)

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 09:11:46 ON 15 JUL 2003

```
      E ASCORBIC ACID ESTER/CN
      E ASCORBIC ACID TETRAISOPALMITOYL/CN
L1      1 S E4
      E ASCORBIC ACID STEARATE/CN
L2      1 S E3 OR E4
      E ASCORBIC ACID PALMITATE/CN
L3      1 S E3
      E TETRAPALMITOYLASCORBIC ACID
      E TETRAPALMITOYLASCORBIC ACID/CN
      E TETRAPALMITATE/CN
      E TETRAPALMITATE
L4      17 S E2
L5      1 S ASCORBYL TETRAISOPALMITATE
L6      0 S ASCORBYL TATRASTEAROYL
L7      0 S ASCORBYL TETRASTEAROYL
```

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 09:22:22 ON 15 JUL 2003

```
L8      1 S L5
```

FILE 'CA' ENTERED AT 09:23:23 ON 15 JUL 2003

```
L9      14 S L8
L10     1 S L9 AND (FIBER OR MATERIAL)
L11     2710 S (MATERIAL OR TEXTILE) AND ASCORBIC ACID
L12     3 S (MATERIAL OR TEXTILE) AND ASCORBIC ACID ESTER
```

=> l9 and textile

L9 IS NOT A RECOGNIZED COMMAND

The previous command name entered was not recognized by the system.  
For a list of commands available to you in the current file, enter  
"HELP COMMANDS" at an arrow prompt (=>).

=> s l9 and textile

```
      71600 TEXTILE
L13     1 L9 AND TEXTILE
```

=> d

L13 ANSWER 1 OF 1 CA COPYRIGHT 2003 ACS

AN 136:201736 CA

TI Functional **textile** material and method of processing of the  
material

IN Itoyama, Mitsunori; Fujii, Takatoshi

PA Fuji Spinning Co., Ltd., Japan

SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 12 pp.

CODEN: JKXXAF

DT Patent

LA Japanese

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 2002061073	A2	20020228	JP 2000-244068	20000811

US 2002038479 A1 20020404 US 2001-919928 20010802  
EP 1188855 A1 20032 EP 2001-306851 20010810  
R: AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IT, LI, LU, NL, SE, SI, PT,  
IE, SI, LT, LV, FI, RO  
CN 1358899 A 20020717 CN 2001-145480 20010810  
PRAI JP 2000-244068 A 20000811

WEST

☐  

L2: Entry 8 of 250

File: JPAB

Jun 30, 1997

PUB-NO: JP409170173A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 09170173 A  
TITLE: ANTIMICROBIAL DEODORIZING MATERIAL AND ITS PRODUCTION

PUBN-DATE: June 30, 1997

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

OMORI, MASAKI

MASUDA, JUNICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KK TOYO HAKKO

KK MARUJIYUU

APPL-NO: JP07348793

APPL-DATE: December 18, 1995

INT-CL (IPC): D06 M 13/00; A01 N 25/08; A01 N 25/34; A01 N 65/00

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an antimicrobial and deodorizing material by attaching an antimicrobial substance extracted by water from raw coffee beans and entirely free from anxiety such as toxicity to human body by a simple method of padding method, etc., and provide a method for producing the antimicrobial and deodorizing material.

SOLUTION: Ground raw coffee beans and a reducing substance such as L-ascorbic acid are dissolved in water and stirred at a proper temperature from ambient temperature to about 150°C, especially at 60-70°C for 3-5hr. The resultant extract solution is filtered and clear filtrate is concentrated and water is removed by freeze drying or spray drying to afford white powder containing an antimicrobial substance. The white powder and paste such as acrylic resin as a fixing agent are added to water and the aqueous solution is brought into contact with a fiber for cotton fabric or a fabric by padding method or Winch method and the fiber or fabric is dried and heat-treated. Thereby, the white powder or the fixing agent in which the white powder is taken is attached to the fiber or fabric to provide the objective antimicrobial and deodorizing material.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

*Reducing raw coffee beans  
w L-ascorbic acid*

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-170173

(43)公開日 平成9年(1997)6月30日

(51)Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 6 M 13/00			D 0 6 M 13/00	
A 0 1 N 25/08			A 0 1 N 25/08	
25/34			25/34	A
65/00			65/00	A
			D 0 6 M 13/00	
審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 8 頁)				

(21)出願番号 特願平7-348793

(22)出願日 平成7年(1995)12月18日

(71)出願人 591155884

株式会社東洋発酵

愛知県大府市中央町6丁目82番地

(71)出願人 595062997

株式会社マルジュー

愛知県名古屋市中区楠味鋤5丁目209番地

(72)発明者 大森 正樹

愛知県大府市中央町6丁目82番地 株式  
社東洋発酵内

(72)発明者 増田 純一

愛知県名古屋市中区楠味鋤五丁目209番地  
株式会社マルジュー内

(74)代理人 弁理士 小島 清路

(54)【発明の名称】 抗菌・消臭材及びその製造方法

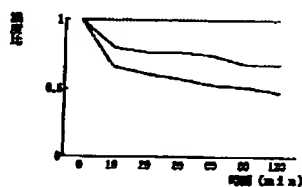
(57)【要約】

【課題】 生コーヒー豆から水によって抽出され、人体に対する毒性等の心配がまったくない抗菌性物質を、パディング法等の簡易な方法によって繊維又は布に付着させた抗菌・消臭材及びその製造方法を提供する。

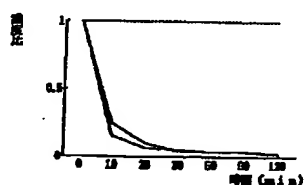
【解決手段】 粉砕した生コーヒー豆及びシアスコルビン酸等の還元性物質を水に溶解し、室温～150℃程度の適宜温度、特に60～70℃の温度範囲において、3～5時間攪拌し、得られた抽出液をろ過し、清浄なろ液を濃縮した後、凍結乾燥又は噴霧乾燥によって水を除去し、抗菌性物質を含む白色粉末を得る。この白色粉末及び定着剤としてアクリル樹脂等の糊剤を水に加え、この水溶液と綿布等の繊維又は布とをパディング法、ウインズ法等により接触させる。その後、乾燥し、熱処理して、上記の白色粉末、或いはこれを取り込んだ定着剤を繊維又は布に付着させ、抗菌・消臭材を得る。



(A)



(B)



(C)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抗菌性物質が付着された繊維又は布であることを特徴とする抗菌・消臭材。

【請求項2】 上記抗菌性物質の付着量は、上記繊維又は布100g当たり0.1～5 $\mu$ gである請求項1記載の抗菌・消臭材。

【請求項3】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とを接触させ、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項4】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とをパディング法によって接触させた後、乾燥し、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項5】 上記抽出液又は上記水溶液を100重量%とした場合に、上記乾燥固形分は0.1～5重量%である請求項4記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項6】 上記乾燥の条件は、温度100～150℃、時間0.5～3分である請求項4又は5記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項7】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液に定着剤を配合し、その後、該定着剤が配合された上記抽出液又は上記水溶液と、繊維又は布とをパディング法によって接触させ、次いで、乾燥し、熱処理することにより、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項8】 上記抽出液又は上記水溶液を100重量%とした場合に、上記乾燥固形分は0.1～5重量%であり、上記定着剤は0.1～8重量%である請求項7記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項9】 上記乾燥の条件は、温度100～150℃、時間0.5～3分であり、上記熱処理の条件は、温度120～170℃、時間40秒～3分である請求項7又は8記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項10】 上記パディング法において、上記繊維又は布を絞る際の絞り率が70～95%である請求項4乃至9のいずれか1項に記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項11】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とをウインズ法によって接触させた後、乾燥し、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させること

を特徴とする抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項12】 上記抽出液又は上記水溶液を100重量%とした場合に、上記乾燥固形分は0.02～5重量%である請求項11記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項13】 上記乾燥の条件は、温度100～150℃、時間0.5～3分である請求項11又は12記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項14】 生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液に定着剤を配合し、その後、該定着剤が配合された上記抽出液又は上記水溶液と、繊維又は布とをウインズ法によって接触させ、次いで、乾燥し、熱処理することにより、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項15】 上記抽出液又は上記水溶液を100重量%とした場合に、上記乾燥固形分は0.02～5重量%であり、上記定着剤は0.05～20重量%である請求項14記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項16】 上記乾燥の条件は、温度100～150℃、時間0.5～3分であり、上記熱処理の条件は、温度120～170℃、時間0.5～3分である請求項14又は15記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項17】 上記ウインズ法は、コールド、バッチ方式である請求項11乃至16のいずれか1項に記載の抗菌・消臭材の製造方法。

【請求項18】 上記接触は、上記繊維又は布を、上記抽出液又は上記水溶液に浸漬することによってなされ、浸漬時間は8～16時間である請求項11乃至17のいずれか1項に記載の抗菌・消臭材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、合成品ではなく、純天然の、毒性の心配等のまったくない抗菌性物質が付着された抗菌・消臭材及びその製造方法に関する。本発明の抗菌・消臭材は、特に、医療用、業務用などのシーツ、枕カバー、白衣等の衣料等の他、ガーゼ及び包帯などに利用され、これら製品は優れた抗菌性を有するとともに、細菌の繁殖が抑えられるため、優れた消臭性をも備える。

## 【0002】

【従来の技術】白衣、包帯等医療用品を中心に抗菌性が付与された繊維製品は数多い。このように繊維製品に抗菌性を付与するには、抗菌性物質を繊維等に保持させるか、繊維等が細菌などの栄養源にならないようにする必要がある。また、製品中に保持された抗菌性物質が洗濯或いは雨水などによって容易に脱落することがなく、製品を使用する間有効に作用することが好ましい。更に、抗菌性物質は人体に対して安全でなければならず、例えば皮膚と接触した場合に、使用された抗菌性物質が皮膚

を刺激したり、皮膚病の原因となるようなことがあってはならない。

【0003】現在、繊維等に使用される抗菌性物質としては、ペンタクロロフェノール等のフェノール系化合物、ナフテン酸銅等の有機銅化合物、トリエチルー $n$ -オクタルスズ等の有機スズ化合物、フェニルマキユリックアセテート等の有機水銀化合物、或いは各種の第4級アンモニウム塩化合物等が使用されている。しかし、これらの中には皮膚への刺激等の問題があるものもあり、また、抗菌性付与の加工を施す場合に、加工剤の組成によつては、何らかのかたちで人体に侵入する恐れもある。そのため、多少なりとも有毒性物質として作用することもあり、抗菌性物質の選択に当たっては、人体の正常機能に対する影響について十分な検討を加える必要があるとされている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記従来の問題点を解決するものであり、純天然の抗菌性物質を使用した抗菌・消臭材であつて、上記各種の合成系の抗菌性物質を使用した繊維等の場合のような、人体に対する毒性等の懸念はまったくなく、また、その抗菌性も十分にあり、特に医療用品等に好適な抗菌・消臭材及びその製造方法を提供することを課題とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】第1発明の抗菌・消臭材は、生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抗菌性物質が付着された繊維又は布であることを特徴とする。

【0006】上記「繊維」としては、木綿、羊毛、麻、絹等の天然繊維、及びレーヨン、アセテート等のセルロース系繊維、並びにポリエステル、ナイロン、アクリル、ビニロン、ポリプロピレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリウレタン等からなる合成繊維などが挙げられる。また、上記「布」としては、通常の織物、編物、或いは不織布の他、モケット、ダブルラッセル、ベロア等の立毛織編物などが挙げられる。尚、この布は素材としての布ばかりではなく、シーツ、枕カバー、白衣、ガーゼ、包帯等の製品或いはそれらの中間製品をも含むものとする。

【0007】コーヒー豆はコーヒー飲料用として広く栽培されており、一般生活に密着した食品原料である。栽培原地において生産された生コーヒー豆は焙煎用に選別され、その際、多量の選外品が分別、除去される。このような選外品は燃料等として利用されている他は有効な用途がないのが実情であるが、本発明においては、上記「生コーヒー豆」として、この選外品も使用することができる。

【0008】また、上記「抗菌性物質」の繊維又は布への付着量は、第2発明のように、繊維又は布100g当たり0.1~5 $\mu$ g、特に0.5~1 $\mu$ g程度が好ましい。付着量が0.1 $\mu$ g未満では、得られる繊維又は布

或いはそれらによって製造される衣料等の抗菌性及び消臭性が不十分であつて好ましくない。また、5 $\mu$ gを越えて付着させるのは技術的にも難しく、抗菌性等のそれ以上の大きな向上も望めないため好ましくない。この付着量が0.5~1 $\mu$ gの範囲であれば、繊維又は布への付着操作も容易であり、且つ十分な抗菌性及び消臭性を有する繊維又は布を得ることができより好ましい。

【0009】第3発明の抗菌・消臭材の製造方法は、生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とを接触させ、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする。

【0010】第3発明において、抽出液又は水溶液100重量%に対する乾燥固形分量比は、0.02~5重量%程度が好ましい。また、第7及び第14発明と同様、定着剤を併用することが好ましく、この定着剤の、抽出液又は水溶液100重量%に対する量比は、0.05~20重量%、特に0.1~10重量%程度が好ましい。定着剤としては、第7及び第14発明における同様のものを使用することができる。尚、上記の生コーヒー豆を「水」によって「抽出」する方法は特に限定されないが、例えば以下のような方法がある。

【0011】生コーヒー豆と、還流する水とを接触させて抽出する方法は、水以外に特に添加剤等を必要とせず簡便である。生コーヒー豆は原形のままでは抽出効率が低いため、少なくとも平均粒径が1~7mm、特に3~5mm程度の粒状とするのが好ましい。還流によって抽出するに要する時間は2~7時間、特に3~5時間程度である。還流時間が2時間未満では、有効成分の抽出が不十分となり、また7時間程度の還流でほとんどすべての有効成分が抽出され、それを越えて還流を続ける必要はなく、抽出成分の変質、劣化等もあり得るため好ましくない。

【0012】尚、生コーヒー豆は、粉碎等した後、これにヘキサン、ヘプタン等の炭化水素系溶媒などを加え、室温或いは必要に応じて加温して数時間攪拌し、油脂成分を十分除去して精製生コーヒー豆としてから還流、抽出に供することが好ましい。また、上記の抽出方法では、還流に際して、生コーヒー豆に対して1:0.05~0.3程度の量比(重量比)の水酸化カルシウム等の塩基性化合物を添加すれば、有効成分の抽出速度が向上するため好ましい。但し、この場合、抗菌性等の向上はほとんどみられず、更に抽出物中のカルシウム分を、例えばリン酸などを加えて沈殿させ、除去する必要があるため、それらを勘案しながら必要に応じて添加すればよい。

【0013】また、生コーヒー豆の抽出をタンパク質分解酵素及び/又は繊維素分解酵素の存在下に実施してもよい。この場合、生コーヒー豆或いは前記の精製生コ

10

20

30

40

50



5

ヒー豆に対して1:3~8程度の量比の水及び1:0.005~0.02程度の量比(いずれも重量比)のプロテアーゼ及び/又はセルラーゼを加え、室温或いはそれをやや上回る程度の温度、例えば20~40℃程度の温度において、10~30時間、穏やかに攪拌することにより効率よく抽出することができる。

【0014】更に、生コーヒー豆の抽出を還元性物質の存在下に実施してもよい。この還元性物質としては、L-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ソーダ又はL-アスコルビン酸とL-アスコルビン酸ソーダとの溶解体等が好適である。この方法では、生コーヒー豆或いは前記の精製生コーヒー豆に対して1:2~7程度の量比の水及び1:0.001~0.01、特に1:0.002~0.007程度の量比(いずれも重量比)のL-アスコルビン酸等を加え、3~5時間程度攪拌することにより、容易に効率よく抽出することができる。

【0015】尚、上記の抽出操作における温度は通常60~70℃程度である。100~150℃程度の高温において、熱水によって抽出することもできるが、タンパク質等の不要な成分まで抽出され、これらを濾過等によって分離する面倒な操作が必要となる。また、本来必要な成分のみを純度高く得るためには10~30℃程度の水によって抽出することが好ましい。しかし、この場合は12~24時間もの抽出時間が必要となり問題であり、加圧すれば時間の短縮は可能であるが、装置、操作上煩雑となる。

【0016】生コーヒー豆を水によって抽出した場合、抽出成分はすべて有機物であるが、L-アスコルビン酸等は酸性、中性領域で有機物に対して強力な還元剤として作用する。上記の有機物の1種であるクロロゲン酸及びタンニン等は空気或いは水によって極めて酸化され易く、そのため抽出液は褐変する傾向がある。しかし、この抽出方法では、このクロロゲン酸等の酸化がL-アスコルビン酸等によって防止されるため、抽出液は褐変せず、この抽出液又はこの中に含まれる乾燥固形分を含む水溶液を用いて、繊維又は布に抗菌性物質を付着させれば、繊維又は布の変色も防止される。

【0017】生コーヒー豆からの抗菌性物質の抽出は、以上のような方法によって行うことができるが、この「抽出液」をそのまま、或いは濃縮、希釈等して「乾燥固形分」の濃度を適宜調整して使用することにより、抽出液と繊維又は布とを接触させ、抗菌性物質を繊維又は布に「付着」させることができる。また、抽出液を凍結乾燥又は噴霧乾燥して、一旦、実質的に乾燥固形分のみとした後、この乾燥固形分を再び水に溶解して適宜濃度の「水溶液」とし、この水溶液を使用して付着させることもできる。尚、この抗菌性物質の付着は、具体的には繊維の染色等に利用されているバディン法又はワインス法等によって効率よく実施することができる。

【0018】第4発明の抗菌・消臭材の製造方法は、生

6

コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とをバディン法によって接触させた後、乾燥し、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする。

【0019】上記「バディン法」によって、抽出液又は水溶液と、繊維又は布とを接触させる場合、抽出液又は水溶液中の乾燥固形分の濃度は、第5発明のように、抽出液又は水溶液100重量%に対して「0.1~5重量%」、特に0.5~3.5重量%、更には1~3重量%程度が好ましい。この濃度が0.1重量%未満では、繊維又は布に抗菌性物質が十分に付着せず、抗菌性等に優れた繊維又は布を得ることができず、5重量%を超える高濃度としても、繊維又は布により以上の抗菌性物質を付着させることはできず好ましくない。

【0020】バディン処理の後、繊維又は布を「乾燥」して水分を除去することによって、抗菌性物質を含む乾燥固形分を繊維又は布に付着させる。この乾燥の条件は、第6発明のように、温度「100~150℃」及び時間「0.5~3分」の範囲が好ましく、また、乾燥温度は110~140℃、時間は1~2分の範囲がより好ましい。この温度及び時間が上記のより好ましい範囲にあれば、乾燥が効率よく、効果的に実施され、付着力が大きく、優れた抗菌性及び消臭性を有する繊維又は布を得ることができる。

【0021】尚、上記のように繊維又は布に乾燥固形分を付着させた場合、その付着力は必ずしも十分ではなく、例えば洗濯或いは雨水等によって脱落してしまうことがある。そのため、第7発明のように、抽出液又は水溶液には、所定量の乾燥固形分の他に、定着剤を配合することが好ましい。この定着剤は、第8発明のように、抽出液又は水溶液100重量%に対して「0.1~8重量%」、特に0.2~6重量%、更には0.3~4重量%程度配合することが好ましい。この配合量が0.1重量%未満では、付着力が十分向上せず、8重量%を超える場合は、付着物中の乾燥固形分の量比が相対的に低下し、十分な量の抗菌性物質が付着しないことがあるため好ましくない。

【0022】上記第7発明では、繊維又は布を乾燥して水分を除去した後、「熱処理」することによって、乾燥固形分と混ざり合った状態の定着剤を、繊維又は布に強固に付着させる。乾燥の条件は第4発明の場合と同じであり、熱処理の条件は、第9発明のように、温度「120~170℃」及び時間「40秒~3分」の範囲が好ましい。また、熱処理温度は130~160℃、時間は1~2分の範囲がより好ましく、この温度及び時間が上記のより好ましい範囲にあれば、熱処理が効率よく、効果的に実施され、付着力が大きく向上する。

【0023】上記「定着剤」としては、澱粉、天然ガム、アルギン酸ソーダ、カルボキシメチルセルロース等

の天然高分子糊剤、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ソーダ、スチレン-マレイン酸共重合体等の合成高分子糊剤などの糊剤を使用することができる。また、ポリ酢酸ビニル系、グリオキザール系、ポリアミド系等の樹脂、及びアクリロニトリル-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム等の合成ゴムなど、通常定着剤として使用される樹脂又はゴムのエマルションを用いることもできる。

【0024】尚、上記のパディング法において、繊維又は布を絞る際の「絞り率」は、第10発明のように、「70～95%」程度が好ましい。この絞り率が70%未満では、後工程の乾燥に多くの時間とエネルギーを要するため好ましくない。また、絞り率は高いほどよく、95%以上、更には実質100%とするのがより好ましいが、装置上の制約で比較的容易に実施できるのは95%程度が上限となる場合が多い。尚、装置、操作が煩雑にはなるが絞り率を実質100%とすることもできる。

【0025】第11発明の抗菌・消臭材の製造方法は、生コーヒー豆を水によって抽出して得られる抽出液、又は該抽出液に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液、と、繊維又は布とをウインズ法によって接触させた後、乾燥し、少なくとも上記乾燥固形分中に含まれる抗菌性物質を、上記繊維又は布に付着させることを特徴とする。

【0026】上記「ウインズ法」には各種の方法があるが、本発明においては、第17発明のように、「コールド、バッチ方式」が好適である。また、ウインズ法では、繊維又は布を抽出液又は水溶液に「浸漬」することによって、乾燥固形分等の付着がなされるが、その浸漬時間は、第18発明のように、「8～16時間」、特に10～14時間程度が好ましい。浸漬時間が8時間未満では、乾燥固形分が十分に均一に繊維又は布に付着せず、16時間を越えて浸漬しても、付着量はそれほど増加しない。

【0027】繊維又は布を抽出液又は水溶液に浸漬させる場合、抽出液又は水溶液中の乾燥固形分の濃度は、第12発明のように、抽出液又は水溶液100重量%に対して「0.02～5重量%」、特に0.02～2重量%程度が好ましい。この濃度が0.02重量%未満では、繊維又は布に抗菌性物質が十分に付着せず、抗菌性等に優れる繊維又は布を得ることができず、5重量%を超える高濃度としても、繊維又は布により以上の抗菌性物質を付着させることはできず好ましくない。

【0028】ウインズ法の場合もパディング法の場合と同様、抽出液又は水溶液に浸漬した後の繊維又は布を「乾燥」して水分を除去することによって、乾燥固形分を繊維又は布に付着させる。この乾燥の条件は、第13発明のように、温度「100～150℃」及び時間「0.5～3分」の範囲が好ましく、また、乾燥温度は

110～140℃、時間は40秒～1分の範囲がより好ましい。この温度及び時間が上記のより好ましい範囲にあれば、乾燥が効率よく、効果的に実施され、付着力が大きく、優れた抗菌性等を有する繊維又は布を得ることができる。

【0029】また、パディング法の場合と同様、ウインズ法においても、第14発明のように、定着剤によって付着力を向上させることが好ましい。この定着剤は、第15発明のように、抽出液又は水溶液100重量%に対して「0.05～20重量%」、特に0.05～10重量%、更には0.08～5重量%程度配合することが好ましい。この配合量が0.05重量%未満では、付着力が十分向上せず、20重量%を越える場合は、付着物の抗菌性物質を含む乾燥固形分の量比が相対的に低下し、十分な量の抗菌性物質が付着しないことがある。また、繊維又は布の後加工にも影響を及ぼす恐れがあるため好ましくない。尚、定着剤としてはパディング法の場合と同様の糊剤或いは樹脂、ゴム等を使用することができる。

【0030】上記第14発明では、繊維又は布を乾燥して水分を除去した後、「熱処理」することによって、乾燥固形分と混ざり合った状態の定着剤を、繊維又は布に強固に付着させる。乾燥の条件は第11発明の場合と同じであり、熱処理の条件は、第16発明のように、温度「120～170℃」及び時間「0.5～3分」の範囲が好ましい。また、この熱処理温度は130～150℃、時間は0.5～1分の範囲がより好ましい。この温度及び時間が上記のより好ましい範囲にあれば熱処理が効率よく、効果的に実施され、付着力が大きく向上する。

【0031】尚、本発明の抗菌・消臭材によって種々のガスを吸着等して、除去し、消臭することができるが、ガスがアンモニア及び炭素数1～5程度の比較的短鎖のアルキル基を有するアミンである場合に十分な消臭効果が発現される。そのようなアミンとしてはモノメチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、トリエチルアミン等が挙げられる。また、本発明の抗菌・消臭材は特に炭素数1～5程度の比較的短鎖のカルボン酸、例えば酢酸、プロピオン酸等の場合に特に優れた消臭効果が発揮される。

【0032】

【発明の実施の形態】以下、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明する。

(1) 生コーヒー豆の水による抽出

約800mlの水に、生コーヒー豆に対して約0.3～0.5重量%のL-アスコルビン酸、L-アスコルビン酸ソーダ又はこれらの混合物を溶解した水性溶媒によって、粉碎した生コーヒー豆200gを抽出した。抽出は60～70℃の温度において3～5時間実施した。得られた抽出液を濾過し、清浄な濾液を濃縮した後、凍結乾

燥又は噴霧乾燥によって溶媒を除去し、約45～50g程度の白色粉末を得た。

【0033】上記白色粉末の全窒素分析値は2.24～2.50%であった。また、粉末の分析によって検出された酸成分は、クロロゲン酸、カフェイン酸、クマール酸、フェルラ酸、アミノ酸などであり、その他、カフェイン、タンニン、ペクチンなどが検出された。尚、抽出の温度を100～150℃の高温とし、熱水による抽出を行ったところ、タンパク質等の目的としない物質までが抽出されたが、これをろ過によって除去することにより、同様の外観の白色粉末が得られた。分析の結果、成分及びその含有量も、上記の40～45℃の温度範囲において抽出した場合とほぼ同様であった。

【0034】(2) 綿布への抽出液中の乾燥固形分等の付着

#### ⑩パディング法

薬液調合タンクに所定量の水を注入し、この水に上記(1)で得られた白色粉末を水に対して0.1～1重量%、及び定着剤としてアクリル樹脂等を同じく水に対して0.3～3重量%加え、この水溶液によって綿布をパディング処理した。絞り率は70～100%であった。パディング処理の後、綿布を110～140℃で1～2分間乾燥して水分を除去し、その後、130～160℃で1～2分間熱処理して、上記白色粉末が付着した綿布を得た。

#### 【0035】⑪ウインス法

バット槽に所定量の水を注入し、この水に上記(1)で得られた白色粉末を水に対して0.05～1重量%、及び定着剤としてアクリル樹脂等を同じく水に対して0.1～3重量%加え、この水溶液に綿布を約12時間浸漬する、所謂コールド、バッチ方式によって、粉末と綿布とを接触させた。浸漬の温度は20～100℃であった。ウインス処理の後、綿布を110～140℃で40秒～1分間乾燥して水分を除去し、その後、130～150℃で0.5～1分間熱処理して、上記白色粉末が付着した綿布を得た。

#### 【0036】(3) 抗菌性の評価

上記(2)、⑩のパディング法によって抗菌性物質を含む粉末を付着させた綿布(以下、抗菌性布という。)、及び無加工の綿布(以下、無加工布という。))について、その抗菌性を比較評価した。

#### 【0037】⑫評価方法

上記の抗菌性布及び無加工布を滅菌処理した後、試験菌〔黄色葡萄球菌(Staphylococcus aureus IFD 1273 2)〕のブイヨン懸濁液を注加し、密閉容器中、37℃の温度で18時間培養した後の生菌数を計測し、植菌数に対する増減を比較した。

#### 【0038】⑬評価結果

植菌数(A)は $2.6 \times 10^5$  ( $\log A = 5.4$ )であり、培養後の無加工布の生菌数(B)は $4.4 \times 10$

$^8$  ( $\log B = 8.6$ )、抗菌性布の生菌数(C)の対数値は7.4であった。この結果の通り、無加工布の生菌数の対数値は植菌数の対数値に対して3.2増加しており、一方、抗菌性布の生菌数の対数値は植菌数の対数値に対して2.0の増加であり(無加工布との差は1.2となる。)、抗菌性布の生菌数の増加率が低く、抗菌性を有していることが分かる。

【0039】尚、この抗菌性布を繰り返し10回洗濯した後、同様にしてその生菌数を計測した。その結果、その対数値は3.3であり、植菌数の対数値に対して2.1減少していた。従って、無加工布との差は5.3と大きくなり、洗濯後の抗菌性布の抗菌性は、洗濯をする前の布の抗菌性を大きく上回っており、非常に優れていることが分かる。

【0040】また、上記(1)において、生コーヒー豆に代えて緑茶の粉末を使用した他は同様にして抽出粉末を得、この粉末を上記(2)、⑩の方法によって同様に綿布に付着させ、上記(3)、⑪の方法によって抗菌性を評価した。その結果、培養後の生菌数は無加工布とほとんど同じであり、抗菌性を有さないことが分かった。更に、焙煎用として選別された生コーヒー豆を常法によって焙煎した後、同様にして抽出し、同様に綿布に付着させ、その抗菌性を評価した。その結果、抗菌性布に比べれば劣るものの、無加工布よりはかなりよい結果となっており、焙煎後のコーヒー豆を使用した場合であっても、所望の抗菌性或いは用途等によっては十分な抗菌性を有する繊維又は布が得られることが分かった。

#### 【0041】(4) 消臭性の評価

##### ⑭評価方法

検知管法によって評価した。試験条件は下記の通りである。

試料の大きさ: 10×20cm

試験容器: 容量5リットルのテドラーバッグ

容器内のガス量: 3リットル

ガスの初期濃度: アンモニア; 400ppm、トリメチルアミン; 20ppm、酢酸; 30ppm

ガス測定方法: 北川式検知管

試験室温度: 23℃

##### 【0042】⑮評価結果

図1に結果を示す。(A)はアンモニア、(B)はトリメチルアミン及び(C)は酢酸の結果である。図中、破線は空試験、実線は洗濯をしない初期の抗菌性布及び一点鎖線は10回洗濯した後の抗菌性布についての結果を表す。尚、図1において、縦軸は濃度比(経時後の濃度を初期濃度で除した値)を、横軸は試験時間を表す。

【0043】図1(A)によれば、アンモニアでは、試験開始から10分程度経過後に濃度比は0.7～0.8程度となり、以降2時間経過後の濃度比も0.7程度であり、短時間である程度消臭され、それ以後あまり変化がないことが分かる。尚、洗濯の有無による差はほとん

11

ど見られない。また、(B)のトリメチルアミンでは、経時とともに徐々に濃度比が低下していき、120分経過後の濃度比は洗濯前では0.6、洗濯後では0.45程度であり、洗濯の有無による消臭効果の差が見られる。

【0044】更に、(C)の酢酸では、洗濯の有無にかかわらず、試験開始から10分程度で既に濃度比は大きく低下しており、30分経過後には濃度比は0.1程度と大きく低下している。この酢酸の場合には特に消臭効果が著しいが、程度の差こそあれ、アンモニア及びトリメチルアミンの場合も、明らかに消臭効果がみられ、本発明の抗菌・消臭性布はこの他各種のガスに対しても消臭効果を有するものと思われる。

【0045】尚、本発明においては、前記具体的実施例に示すものに限られず、目的、用途に応じて本発明の範囲内で種々変更した実施例とすることができる。例えば、生コーヒー豆の抽出媒体として、水のみではなく、水とエタノールとの任意の割合の混合物等の水性媒体、或いはエタノールなどを使用することもでき、それらを使用した場合も、同様の抗菌性物質及びその他の有機物が抽出され、同様に優れた抗菌性及び消臭性を有する繊維又は布を得ることができる。

【0046】

【発明の効果】第1発明の抗菌・消臭材は、生コーヒー豆の水抽出液に含まれる抗菌性物質を付着させた、非常

12

に簡易な構成でありながら十分な抗菌性を有し、且つ細菌の繁殖が抑えられるため、優れた消臭性をも併せ有し、白衣、包帯等の原材料として有用である。尚、この抗菌性物質は純天然品であって、安全性も非常に高い。また、第3発明の抗菌・消臭材の製造方法によれば、上記抽出液又は少なくともその中に含まれる乾燥固形分を含有する水溶液と、繊維又は布とを接触させるだけの簡便な方法によって、十分な抗菌性及び消臭性を有する繊維又は布を得ることができる。

10 【0047】更に、上記抽出液等と繊維又は布とは、第4発明では、パディング法によってまた第11発明では、ウインス法によって接触させ、両方法とも、その後、乾燥することにより、抗菌・消臭材を製造することができ、簡易な装置、容易な操作により、効率よく抗菌性及び消臭性を有する繊維又は布を製造することができる。尚、特に、第7及び第14発明のように、定着剤を使用すれば、抗菌性物質を含む抽出固形分をより強固に繊維又は布に付着させることができ、優れた抗菌性及び消臭性がより長期間維持される。

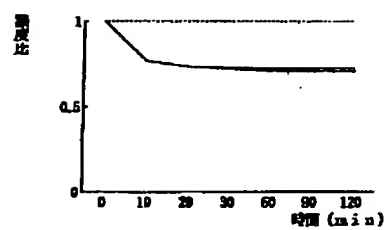
20 【図面の簡単な説明】

【図1】消臭試験に供したガスが(A)アンモニア、(B)トリメチルアミン及び(C)酢酸である場合の、経時とともに濃度比が低下していく様子を表すグラフである。

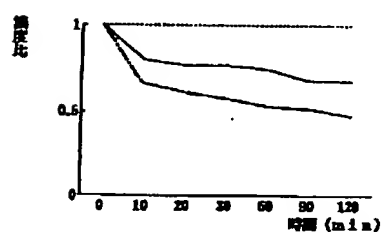
(8)

特開平9-170173

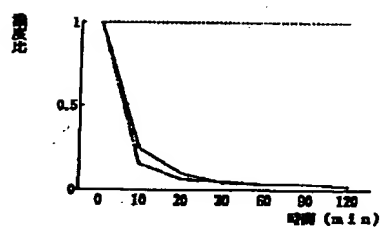
【図1】



(A)



(B)



(C)

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 44 of 250

File: JPAB

Aug 15, 1988

PUB-NO: JP363196718A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63196718 A

TITLE: THERMALLY ADHESIVE CONJUGATE FIBER WITH DEODORANT FUNCTION

PUBN-DATE: August 15, 1988

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

INOUE, KUNIJU

ISODA, HIDEO

INOUE, SOICHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TOYOBO CO LTD

APPL-NO: JP62027925

APPL-DATE: February 9, 1987

US-CL-CURRENT: 428/372; 428/373

INT-CL (IPC): D01F 8/04; D01F 8/06; D01F 8/14; D04H 1/54; D01F 1/10

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the titled fiber outstanding in durability, suitable for wadding, padding cotton for pillow, etc., nonwoven fabrics for napkin, etc., by coordinating deodorant-contg. low-melting component of a melting point below a specified value and high-melting component with a melting point higher than another specified value.

CONSTITUTION: The objective conjugate fiber can be obtained by coordinating (A) low-melting component with a melting point  $\leq 220^{\circ}\text{C}$  (pref. polyethylene) incorporated with a deodorant such as fumaric acid or iron ascorbic acid compound and (B) high-melting component with a melting point  $\geq 150^{\circ}\text{C}$ , higher than that of the component A by  $\geq 30^{\circ}\text{C}$  (pref. a polyester consisting mainly of polyethylene terephthalate). This conjugate fiber is of skin-core form, pref. containing said deodorant in its skin domain. The melting point of the component B is pref.  $\geq 200^{\circ}\text{C}$ .

COPYRIGHT: (C)1988, JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 昭63-196718

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和63年(1988)8月15日  
 D 01 F 8/04 Z-6791-4L  
 8/06 6791-4L  
 8/14 Z-6791-4L  
 D 04 H 1/54 A-6844-4L  
 // D 01 F 1/10 6791-4L 審査請求 未請求 発明の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 消臭機能を有する熱接着性複合繊維

⑯ 特 願 昭62-27925

⑰ 出 願 昭62(1987)2月9日

⑱ 発 明 者 井 上 久 仁 治 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 磯 田 英 夫 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 井 上 壮 一 滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

消臭機能を有する熱接着性複合繊維

## 2. 特許請求の範囲

(1) 融点が220℃以下の低融点成分と低融点成分より30℃以上高く、かつ150℃以上の融点をもつ高融点成分とが混合されてなる複合繊維において、低融点成分が消臭剤を含有することを特徴とする消臭機能を有する熱接着性複合繊維。

(2) 複合繊維の形態が芯鞘型であり、鞘部に消臭剤が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する複合繊維。

(3) 高融点成分の融点が200℃以上である特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する熱接着性複合繊維。

(4) 低融点成分がポリエチレン、高融点成分がポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルである特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する複合繊維。

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は布団、枕、クッション等の詰め綿、並びにナプキン、使い捨ておむつ等の不織布に消臭機能を有する熱接着性複合繊維に関するものである。

## (従来技術)

従来より繊維に防臭、吸着、消臭性等を付与する方法として、活性炭素繊維を使用したり特公明47-28984号に提案されるように吸着剤にFeCl<sub>3</sub>を吸着させヘロゲン化物を作用させた発臭防止剤等を繊維に消臭剤等を後加工によって付着させ、消臭等の機能を付与する方法や、実公昭61-37227号に提案される合成繊維に特定気体を科学的に吸着する吸着剤を混合し繊維状に構成し脱臭効果を付与する方法が知られている。

しかしながら、活性炭素繊維は繊維自体が竹炭としていて、ナプキン等の衛生材料には使用できず、一方繊維に消臭剤等を後加工によって付着さ

せた方法については使用中に消臭剤が脱落し消臭耐久性が悪いという欠点があった。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は前述した如き、従来技術の欠点を解消すると共に今後更に進展が予想される衛生材料をはじめとする不織布用途等において耐久性に優れた消臭機能と接着機能の両機能を有する熱接着性複合繊維を提供するものである。

(問題点を解決する手段)

すなわち本発明は

(i) 融点が220℃以下の低融点成分と低融点成分より30℃以上高く、かつ150℃以上の融点をもつ高融点成分とが接合されてなる複合繊維において、低融点成分が消臭剤を含有することを特徴とする消臭機能を有する熱接着性複合繊維。

(ii) 複合繊維の形態が芯鞘型であり、鞘部に消臭剤が含有されていることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する複合繊維。

(iii) 高融点成分の融点が200℃以上である特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する熱接

着性複合繊維。

(iv) 低融点成分がポリエチレン、高融点成分がポリエチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルである 特許請求の範囲第1項記載の消臭機能を有する複合繊維である。

本発明の低融点成分として用いられる素材はポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリオレフィン系ポリマー、融点が220℃以下のポリエステル、共重合ポリエステル、共重合ポリアミドなどであるが低温接着性、常温での粘着状の面からポリエチレン、ポリプロピレン、共重合ポリエステルが好ましい。

本発明の高融点成分として用いられる素材は接着加工の容易性の面から低融点成分よりも融点差が30℃以上高いことが望ましく、ポリエステル、ポリアミドなどの融点が230℃以上のポリマーが特に好ましい。

本発明に使用しうる消臭剤は臭気成分を吸着したり臭気成分と反応したりして消臭効果を示す成分であって、繊維形成時に分解や揮散しない物質

であることが必要である。特にアンモニアの消臭にすぐれるフマル酸、鉄アスコルビン酸化合物、金属フタロニオン系化合物、金属ボルフィリン系化合物等が好ましい。

消臭剤を低融点成分に含有させる方法はポリマーへの練り込みによる分散混合あるいは溶解混合させることでなされる。

その使用量は低融点成分重量に対し0.1～50%、好ましくは0.5～30%、さらに好ましくは1～20%である。

複合繊維の接合の形態はサイドバイサイド型、サンドウィッチ型、シースコア型、海・島型と種々あるが効果の持続性の面から芯鞘型(シースコア型)が望ましい。

(作 用)

本発明の消臭効果はシース部となる低融点成分に消臭剤を練り込むことによって、分散混合もしくは溶解混合されている為に消臭剤がアンモニア等との化学作用により消臭効果を長時間持続させるものである。

接着機能については、繊維形成性重合体から成る第1成分をコア成分とし融点が該第1成分より30℃以上低いより好ましくは220℃以下から成る第2成分をシース成分とした複合繊維であり、該複合繊維をシース成分の融点以上の温度で熱処理することによりシース成分の熱融着によって不織布等を形成させる。

本発明は上述の通り消臭耐久性に優れると共に接着機能をも合わせて有する熱接着性複合繊維である。

本発明の用途としては、布団わた、枕、クッション等の詰め綿やナプキン、使い捨ておむつ等の不織布分野等幅広く応用が可能である。

尚、融点測定は下記によった。示差熱分析機を用い、5℃/分の昇温速度で昇温した場合の結晶化にともなう発熱ピークの頂点の位置を結晶化温度、溶解にともなう吸熱ピーク頂点の位置を融点とした。

(実施例)

実施例1～5



二基の30φ複合紡糸機を使用してシース成分として日石製E-792ポリエチレン(融点129℃)にフマル酸を3%、8%、15%(重量%)を混合し220℃で押し出しコア成分として東洋紡製ポリエチレンテレフタレート( $\eta=0.65$ 、融点=258℃)を270℃~290℃で押し出し285℃の紡糸ヘッド内でシース成分を18g/分、コア成分を12g/分断面面積比が6:4になるように同心円型紡糸口金及びサイドバイサイド型紡糸口金24孔の紡糸孔より吐出させ1500m/分で捲き取った。この未延伸糸を75℃の同熱温度で3倍に延伸後スタフアーボックスで捲縮付与後、繊維長51mmにカット後、複合繊維をエアレー法により約100g/㎡のウェーブとした後、エアークッションタイプのドライヤーにより160℃で30秒同熱処理を行なって不織布を得た。

得られた不織布0.5gを820ccの容器中に200ppmのアンモニアを入れ15分毎にアンモニアの残量を測定し消臭効果を測定した。その結果を第1表に示した。

一方接着性については、不織布強力をJIS L1096に準じて巾5cmの試料片をつかみ間隔10cm、伸長速度1分間当り100%で測定し接着性を評価した。その結果を第2表に示した。

#### 比較例

鞘成分として、酸成分がテレフタル酸/イソフタル酸 60/40、グリコール成分がエチレングリコールから製造した融点130℃の共重合ポリエステル、芯成分として融点258℃のポリエチレンテレフタレートを使用した以外は実施例1に記載したのと同じ条件で芯鞘型複合繊維を製造しつついて不織布を作製した。該不織布の消臭性を第1表に、熱接着性を第2表に示した。

以下余白

第 1 表

	フマル酸濃度	NH <sub>3</sub> 蒸気濃度 (ppm)						複合の形態	
		0分	15分	30分	60分	90分		芯鞘型	サイド・バイ・サイド型
実施例1	3%	200	105	70	40	20		0	0
2	8	200	22	11	5	0		0	0
3	15	200	13	5	0	0		2	0
4	8	200	27	15	8	2		0	0
5	15	200	18	9	2	0		0	0
比較例1	0	200						200	200

第 2 表

	フマル酸濃度(%)	強力(kg)	複合の形態
実施例1	3	7.6	芯鞘型
2	8	7.4	
3	15	7.3	
4	8	7.1	サイド・バイ・サイド型
5	15	6.9	
比較例1	0	7.5	芯鞘型

(効 果)

本発明によるとき、耐久的でかつすぐれた消臭効果と共に熱伝導性をもつ複合繊維が得られ、断熱的機能をもつ布団、枕、クッションなどの詰めとして、あるいはナプキン使い捨ておむつ等の不織布として提供される。

特許出願人 東洋紡績株式会社

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 28 of 250

File: JPAB

Jun 22, 1992

PUB-NO: JP404174765A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 04174765 A

TITLE: PRODUCTION OF DEODORIZING FABRIC

PUBN-DATE: June 22, 1992

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMAMOTO, ATSUSHI

IDA, TOSHIYA

SHIBA, HIKOTAKA

YOSHINO, TADANAO

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KANEBO LTD

APPL-NO: JP02302981

APPL-DATE: November 7, 1990

INT-CL (IPC): D06M 11/00; A61L 9/01; D06M 13/192; D06M 15/29; D06M 23/00

## ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the subject fabric having a washing durability and excellent in touch by applying a treatment composed of L-ascorbic acid, etc., a ferrous salt, etc., N-methylolacrylamide and a polymerization catalyst to a polyamide fiber fabric and subsequently heat treating it.

CONSTITUTION: A treatment composed of L-ascorbic acid and/or citric acid, a ferrous salt (e.g. ferrous sulfate) or cupric salt (preferably cupric sulfate), N-methylolacrylamide and a polymerization catalyst (e.g. potassium persulfate) is made to adhere to a polyamide fiber fabric. Heat treatment is then carried out, thus giving the objective fabric.

COPYRIGHT: (C)1992,JPO&amp;Japio

## ⑫ 公開特許公報(A) 平4-174765

⑤ Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)6月22日

D 06 M 11/00  
A 61 L 9/01  
D 06 M 13/192  
15/29  
// D 06 M 23/00  
D 06 M 101:34

K 7108-4C

9048-3B D 06 M 11/00  
9048-3B 15/29  
9048-3B 13/20  
9048-3B 21/00

B

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 消臭繊維構造物の製造方法

⑯ 特 願 平2-302981

⑰ 出 願 平2(1990)11月7日

⑱ 発 明 者 山 本 惇 滋賀県彦根市清崎町515-39  
⑱ 発 明 者 井 田 俊 也 奈良県奈良市法蓮仲町1004  
⑱ 発 明 者 芝 彦 尚 大阪府堺市宮山台4-5-6  
⑱ 発 明 者 吉 野 忠 直 奈良県北葛城郡香芝町逢坂975-5  
⑲ 出 願 人 鐘 紡 株 式 会 社 東京都墨田区墨田5丁目17番4号

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

消臭繊維構造物の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

- (1) L-アスコルビン酸及び／又はクエン酸と、第1鉄塩又は第2銅塩、N-メチロールアクリルアミド及び重合触媒からなる処理液を、ポリアミド繊維構造物に付与した後、加熱処理することを特徴とする消臭繊維構造物の製造方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリアミド繊維構造物の消臭加工方法に関する。

(従来技術)

従来より消臭物質として、L-アスコルビン酸及び／又はクエン酸と、第1鉄塩又は第2銅塩を主成分とするものは繊維製品にも利用されているが、洗濯耐久性に優れしかも繊維製品の本来の性能を損なわずに該物質を付与することは困難であ

った。

例えば、特開平1-124618号公報、特開平1-124619号公報ではL-アスコルビン酸及び／又はクエン酸と、第1鉄塩を重合体に練込む方法が提案されているが、ポリエステルとポリオレフィンの複合繊維という扱い難い繊維を用いており又、天然繊維などに適用できない欠点があり経済性の面からみかかると練込みはコスト高になり性能を十分発揮することが困難である。

又、特開昭62-250284号公報では、第1鉄塩とL-アスコルビン酸と抗菌物質とをアミノプラスチック樹脂、アクリル系樹脂、ウレタン系樹脂等の合成樹脂と共に固着することが提案されている。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、前記の如き合成樹脂による固着という方法は繊維構造物の風合、吸汗性などを変化させる危険があり、又、消臭物質が合成樹脂で覆われるため消臭効果が低下する可能性がある。更に、樹脂の硬化のために用いられる種々の助剤

の中には繊維の風合を劣化せしめるものもあり、例えば、アンモニウム系の縮合触媒の一部はポリアミドを黄変せしめるおそれがある。

本発明は前記問題点を解決するものであって、その目的は繊維構造物の持つ本来の物性、風合等を阻害することなく、洗濯耐久性のある消臭効果を有した繊維構造物の製造方法を提供することである。

(課題を解決するための手段)

本発明は、 $\gamma$ -アスコルビン酸及び/又はクエン酸と、第1鉄塩又は第2銅塩、N-メチロールアクリルアミド及び重合触媒からなる処理液を、ポリアミド繊維構造物に付与した後、加熱処理することを特徴とするものである。

本発明で用いられる消臭物質は $\gamma$ -アスコルビン酸及び/又はクエン酸と、第1鉄塩又は第2銅塩からなる。第1鉄塩としては、例えば硫酸第1鉄、塩化第1鉄、シュウ酸第1鉄、酢酸第1鉄、酒石酸第1鉄、乳酸第1鉄等が、又、第2銅塩は硫酸銅が好ましいが、これに限定されるものではない。

- 3 -

リアミドの黄変に対し極めて有効である。このため本発明はポリアミド繊維構造物に適用すると効果的である。ポリアミド繊維含有量は、繊維構造物の50重量%以上となると黄変が顕著となるためこのようなものに本発明を用いるとよい。尚、繊維構造物は織物、編物、不織布等を示すことは当然である。

本発明では、前記消臭物質とN-メチロールアクリルアミド及び触媒を含む水溶液を処理液とし、ポリアミド繊維構造物に浸漬法、パディン法、プリント法、スプレー法等を用いて処理液を付与する。かかる処理において、消臭物質の付与量は繊維構造物に対して固形分として0.1~5重量%、好ましくは0.3~2重量%が適当である。又、N-メチロールアクリルアミドの付与量は繊維構造物に対して固形分として1~30重量%、好ましくは3~10重量%が適当である。重合触媒の使用量は繊維構造物に対して0.1~0.5重量%が適当である。

処理液付与後は、テンター等を用いて乾燥、熱

ない。

而して、 $\gamma$ -アスコルビン酸と第1鉄塩又は第2銅塩の重量比率は1:10~5:10の範囲が好ましく、クエン酸と第1鉄塩又は第2銅塩の重量比率は1:10~10:10の範囲が好ましい。又、 $\gamma$ -アスコルビン酸及び/又はクエン酸と、第1鉄塩又は第2銅塩は上記重量比率の水溶液として調製する。

N-メチロールアクリルアミドは従来綿布の防皺加工剤等として用いられていたものであるが、硬化せしめるためには、通常重合触媒と縮合触媒とを必要とする。かかる重合触媒としては過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過酸化水素が好ましく本発明でも用い得る。

一方、縮合触媒としては一般に塩化アンモニウム、リン酸アンモニウムが挙げられるが、本発明ではこれら縮合触媒は使用しない。即ち、消臭物質中に含有された酸成分により縮合反応が充分進行するためである。

而して、前記の縮合触媒を用いないことは、ポ

- 4 -

処理を行う。かかる乾燥は80~120℃で2~20分間、熱処理は120~170℃で2~5分間の乾熱処理又は110~120℃、15秒~2分間の蒸熱処理が適当である。

(実施例)

本発明による消臭効果の評価は次の方法による。  
トリメチルアミン(以下TMAと云う)除去率測定法

350ml密閉容器に繊維試料10cm×20cmを入れさらに1%TMA0.3mlを加えて密閉、1時間放置後、ヘッドスペースガス1mlをとりガスクロ分析を行う。一方、空の350ml密閉容器に1%TMA0.3mlを加え、ヘッドスペースガス1mlをとりガスクロ分析し、ピーク面積の減少率でTMA除去率を求める。

エチルメルカプタン(以下EMPと云う)除去率測定法

350ml密閉容器に繊維試料10cm×20cmを入れさらに1%EMP・エタノール

- 5 -

- 6 -

液 10 μℓ を加えて密閉、1 時間放置後、ヘッドスペースガス 1 ml をとりガスクロ分析を行う。一方、空の 350 ml 密閉容器に 1% E M P・エタノール液 10 μℓ を加え、ヘッドスペースガス 1 ml をとりガスクロ分析しピーク面積の減少率で E M P 除去率を求める。

洗濯耐久性は J I S L-0217 103 法で洗濯 10 回を行った。

#### 実施例 1 及び比較例 1、2

通常の精練処理を行ったナイロン 6 フィラメント糸のハーフトリコット編物を下記処理液で絞り率 100% でバディングした後、100℃ で 2 分間乾燥し、160℃ で 3 分間乾熱処理をした。

L-アスコルビン酸 2 g / ℓ  
 硫酸銅 4 g / ℓ  
 N-メチロールアクリルアミド 60 g / ℓ  
 過硫酸カリウム 2 g / ℓ

一方、比較例として N-メチロールアクリルアミドと触媒を除いた以外は上記条件と同様な条件で処理を行った。処理品の T M A 及び E M P の除

去率と洗濯品の T M A 及び E M P の除去率を第 1 表に示した。

又、比較例 2 として実施例 1 に縮合触媒として塩化アンモニウムを加えた下記処理液で実施例 1 と同様な条件で処理を行った。

L-アスコルビン酸 2 g / ℓ  
 硫酸銅 4 g / ℓ  
 N-メチロールアクリルアミド 60 g / ℓ  
 過硫酸カリウム 2 g / ℓ  
 塩化アンモニウム 3 g / ℓ

実施例 1 と比較例 2 で処理したハーフトリコット編物をマクベスカラーアイで測色し L\* a\* b\* を求めた結果を第 2 表に示す。この結果、縮合触媒を用いた場合処理物は黄変が著しいといえる。

(以下空白)

- 7 -

第 2 表

	L*	a*	b*
実施例 1	95.81	-0.78	1.43
比較例 2	95.69	-2.41	5.27

#### 実施例 2 及び比較例 3

ナイロン 6 フィラメント糸で編立てたストッキングを下記処理液で絞り率 80% で浸漬-脱水した後 80℃ で 20 分間乾燥し、115℃ で 30 秒蒸熱処理を行った。

クエン酸 5 g / ℓ  
 硫酸銅 5 g / ℓ  
 N-メチロールアクリルアミド 80 g / ℓ  
 過硫酸カリウム 2 g / ℓ

一方、比較例 3 として N-メチロールアクリルアミドと触媒を除いた以外は上記条件と同様な条件で処理を行った。処理品の T M A 及び E M P の除去率と洗濯品の T M A 及び E M P の除去率を第

1 表に示した。

#### 実施例 3 及び比較例 4、5、6

ナイロン 6 加工糸で編立てたストッキングを下記処理液を用いて絞り率 80% で浸漬-脱水した後、80℃ で 20 分間乾燥し 115℃ で 30 秒蒸熱処理を行った。

L-アスコルビン酸 3 g / ℓ  
 硫酸第 1 鉄 4 g / ℓ  
 N-メチロールアクリルアミド 60 g / ℓ  
 過硫酸カリウム 2 g / ℓ

一方比較例 4 として実施例 3 の処理液の N-メチロールアクリルアミドと触媒の代りにウレタンエマルジョン樹脂として大日本インキ製のボンディック 1610 を 20 g / ℓ 添加した処理液を用いて上記条件と同様な条件で処理を行った。

又、比較例 5 として、実施例 3 の処理液の N-メチロールアクリルアミドと触媒の代りにアクリル酸エステルとして大日本インキ製のボンコート R-3020 を 20 g / ℓ を添加した処理液を用いて上記条件と同様な条件で処理を行った。

- 9 -

- 10 -

更に、比較例 6 として実施例 3 の処理液の N-メチロールアクリルアミドと触媒の代りにグリオキザール樹脂として大日本インキ製のパッカミン LKS 20 g/ℓ 及びキャタリスト G10 g/ℓ を含有する処理液を用いて上記条件と同様な条件で処理を行った。

実施例 3 及び比較例 4, 5, 6 の処理品の TMA 及び EMP の除去率と洗濯品の TMA 及び EMP の除去率を第 1 表に示した。

(以 図 表 白)

第 1 表

	トリメチルアミン (TMA)		エチルメルカプタン (EMP)		風 合
	処理品	洗濯品	処理品	洗濯品	
実施例 1	99.2	95.3	98.9	83.4	ソフト
" 2	99.9	91.8	98.7	83.0	"
" 3	98.6	85.4	97.5	87.6	"
比較例 1	99.1	2.8	93.2	0.3	"
" 3	98.2	3.5	97.0	1.5	"
" 4	40.4	10.1	93.3	1.1	"
" 5	91.3	22.4	97.8	37.9	粗硬
" 6	56.3	13.8	90.1	2.4	ソフト

- 1 1 -

- 1 2 -

(発明の効果)

本発明によれば洗濯耐久性のある消臭効果を有した繊維構造物が得られしかも繊維構造物の風合を阻害することもない。

又、縮合触媒を用いる必要がないため、ポリアミドの黄変も生じずその有用性は明らかである。

出願人 鐘 紡 株 式 会 社

- 1 3 -

**WEST**

Generate Collection

Print

L2: Entry 35 of 250

File: JPAB

Jul 11, 1991

PUB-NO: JP403161578A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03161578 A  
TITLE: COLORING DYE

PUBN-DATE: July 11, 1991

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

HATANAKA, KENJI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHINKI SANGYO KK

APPL-NO: JP01298110

APPL-DATE: November 16, 1989

INT-CL (IPC): D06P 1/34; C07D 307/62

## ABSTRACT:

PURPOSE: To color fiber goods to rose-pink color in red color system and manifest function of accelerating action of epidermal cell and protecting skin from ultraviolet rays by dyeing the fiber goods with ascorbic acid.

CONSTITUTION: Fiber goods, especially fiber goods such as ~~underwear~~ or undergarment composed of fibers having amino group such as wool, silk or nylon are dipped in aqueous solution containing ascorbic acid at 60°C and dehydrated, then dried at 100°C for about 20 min, thus reaction of amino group in the fiber and ascorbic acid is finished and resultant system is fixed. Said products are familiar with human skin and further, extremely useful as manifesting shielding function to ultraviolet rays.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&amp;Japio



## ⑫ 公開特許公報(A) 平3-161578

⑤ Int. Cl.<sup>3</sup>D 06 P 1/34  
// C 07 D 307/62

識別記号

庁内整理番号

7433-4H  
6737-4C

④ 公開 平成3年(1991)7月11日

審査請求 有 請求項の数 1 (全4頁)

⑥ 発明の名称 染色剤

⑦ 特 願 平1-298110

⑧ 出 願 平1(1989)11月16日

⑨ 発 明 者 畑 中 賢 爾 和歌山県和歌山市舟津町3丁目16番地の1

⑩ 出 願 人 新紀産業株式会社 和歌山県和歌山市舟津町3丁目21番地

⑪ 代 理 人 弁理士 鎌田 文二 外2名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

染色剤

## 2. 特許請求の範囲

(i) アスコルビン酸が主要成分である染色剤。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は繊維品類特に下着、肌着、靴下等の衣料用編織布、不織布またはこれらの原料用繊維類に利用する染色剤に関する。

(従来の技術)

一般に、繊維の種類、用途によってそれぞれ適正な染料および染色法を選ばなければならないことはよく知られている。そして、代表的な染料として直接染料、酸性染料、塩基性染料、媒染染料、酸性媒染染料、建染染料、硫化染料、ナフトール染料、酸化染料、分散染料、反応染料、その他蛍光増白染料、油溶染料、食用色素等々数多くのものを挙げることができるが、食用色素を除く染料の中には発がん性などの点で問題視されるものも

多く、生産および使用が規制される場合もある。

さらに、たとえば下着、肌着、靴下等の繊維品類の染色方法に、編織後の生地を染色する後染め法と、編織前の糸の状態で染色する先染め法とがあることもよく知られている。ところが、近時生活水準の向上に伴って、消費者および生産者のニーズは多様化し、従来の配色、色彩など単なるファッション性のみを追求するにとどまらず、素材面から本質的な見直しをして、ファッション性以外に多方面の機能を持たせることはできないかという要望が強くなされるようになって来た。元来、女性は男性よりもファッション性を重視する傾向にあったが、最近では紫外線の有害性、染色剤を始めとする繊維品類の各種処理剤等の人体への安全性、さらには積極的な健康増進策等に強い関心を持つ女性が次第に増加しつつある。そこで、この発明の出願人も、すでに、特願平1-89511号において水性の変性アミノ酸系樹脂と生体活性物質とを主要成分とする繊維品類処理用樹脂組成物に関する技術を開示した。しかし、この技術に

においても発色性、染着性などの点で充分満足できるものとはいえない。

(発明が解決しようとする課題)

以上述べたように、従来の繊維品類の染色技術においては、単にファッション性のみを重視し、健康面に与える機能性の付与または人体に有害な紫外線等の防除等に対する配慮はきわめて不十分であるという問題点があり、これを解決することが課題となっていた。

(課題を解決するための手段)

上記の課題を解決するために、この発明はアスコルビン酸を染色剤の主要成分とするという手段を採用したものである。以下その詳細を述べる。

まず、この発明におけるアスコルビン酸は別名ビタミンCと呼ばれ、水に溶けやすい白色結晶または結晶性粉末で、酸味があるが無臭の物質である。特にし체는壊血病、歯または骨の発育障害、貧血、疲労などの予防または治療に利用され、食品、医薬品の酸化防止剤として用いられることもよく知られている。一般にアスコルビン酸は光、

濃度)、得られた水溶液(約70℃以下)に繊維品類を浸漬する。この際浸透性を向上させるためにアスコルビン酸に悪影響を及ぼさない界面活性剤または分散剤等を適宜作用することでもできるが、液温が70℃を著しく越えることはアスコルビン酸の熱分解を促進することになるので好ましくない。なお、繊維品類はセルロース系のものよりも、アスコルビン酸と反応し化学的に強固に結合する、たとえばアミノ基、アミド基もしくはこれに類する官能基を有するナイロン、絹、羊毛等の蛋白(たんぱく)繊維からなるものが望ましい。通常の場合、たとえば60℃前後のアスコルビン酸水溶液にこれら繊維品類を約5～10分程度充分に浸漬した後、脱水乾燥する。乾燥温度が常温であっても、繊維品類はアスコルビン酸の反応による特有の色を発するが、この発色を堅牢度の高いものとするためには、80～100℃で約30分程度の乾燥をすればアスコルビン酸が繊維組織に定着し、赤色系のローズピンクの安定した発色が完成される。ここで、アスコルビン酸の濃度が高いほど着色も

熱またはアルカリに弱いことから使用範囲が制約されていたが、還元力を有し、酵素で可逆的酸化をうけてデヒドロアスコルビン酸に変化する性質から、生体内酸化還元作用に関与して水素伝達系を助けるなど、多くの生理的作用を有するので、生体には有用な物質である。しかし、アスコルビン酸は生体内に入っても排泄が速いため生体組織内に留まる量は少なく、日常の食事等によって絶えず経口摂取しなければならない。最近アスコルビン酸を飲料、加工食品または米等に強化剤として人工的に強制添加したり、さらには化粧品等にも混合して、経皮効果をも期待する向きが次第に強くなりつつある。したがって、この発明においては、生体組織に対して非常に有益な生理作用を及ぼすアスコルビン酸を、繊維組織を構成するミセルに完全に染着させて、アスコルビン酸が本来有する生理的機能を発揮させ、人体に対する経皮効果を期待しようとするものである。

ここで、アスコルビン酸を繊維組織内に染着させる方法は、水に溶解し(通常0.3w/v%以上の

濃くなるが、被染体である繊維品類とアスコルビン酸の使用量との具体的な関係は、繊維品類の種類、たとえば材質、形体、使用目的、付加しようとする効果の程度などによって当然変更されるものであるから、臨機応変に対処すればよく、特に限定されるものではない。

このようにして、繊維品類にアスコルビン酸を染着させてアスコルビン酸による効果以外に、動物、植物もしくは鉱物類の微粉末または抽出、単離等によるエキス、乾燥微粉末もしくはカプセル化した各種活性成分を適宜混入して、それぞれの成分特有の効果も期待することも出来る。たとえばアスコルビン酸に脂溶性のビタミンAまたはEを併用すれば紫外線防止効果、肌の保護などにもより一層の効果を発揮することになり、また精油類を香料とし、生薬類を肌の活性化用に、さらに除虫剤等を害虫駆除用に活用するなどは良い例である。このような処理は、アスコルビン酸による染色時に行なっても、また、染色後に別途実施してもよい。さらに既に染色加工されている繊維品

類に対してもアスコルビン酸による追加染色が可能であるが、その効果は、当然のことながら、同じ赤色系の淡い色のものほど追加染色の効果は大きく、より濃厚な色に染め上げることができる。また、染料染色時に、染料を減量し、これにアスコルビン酸による発色を併用して、色落などの問題もなく、繊維品類を効率よく染めることも可能である。

#### (作用)

ナイロン、絹、羊毛などのように、アミノ基またはアミド基などの官能基を有する合成繊維および人体の構成物質である蛋白系の天然繊維は従来から酸性染料によって染色されている。この発明におけるアスコルビン酸を主要成分とする染色剤も、これら繊維が有する官能基と化学的に結合し、アスコルビン酸特有の色を発生させると同時に、合成染料による染色品では味わえない着用品の皮膚表面への馴染みやすき、さらには皮膚細胞の働きを促進し、汗または体臭をよく吸着放出することによってその効果を一層高め、有害な紫外線か

ら肌を守る機能を発現させることになる。

#### (実施例)

水1リットルに10gのアスコルビン酸微粉末を加えて充分攪拌し、アスコルビン酸の水溶液を調製した。この水溶液にナイロン製の白色バンテーストッキングを浸漬し、液を繊維組織内に均一に浸透させた後脱水し、100℃で20分間乾燥して、繊維とアスコルビン酸との反応を完成させ定着させたところ、ストッキングはかなり濃いピンク色に染まった。このような操作を5回繰り返し、得られた5種類のストッキングの対紫外線効果を確認するため、大阪市立工業研究所に依頼し、紫外部拡散透過率を測定したところ、未処理品に対し処理品はいずれも約10%低く、処理品の紫外線防除効果が勝っていた。

ここで、紫外部拡散透過率の測定方法および条件はつぎのとおりである。

使用機器：島津マルチバーパス自記分光光度計  
MPS-2000、

測定法：試料を4×3cm採取しスライドマウン

トにはさんだの分光光度計のエンド・オン型電子倍增管受光部の直前に取り付けて測定した。対照側は空気。

波長範囲：200～400nm

また、上記の5種類の染色処理後のバンテーストッキングの洗濯堅牢度(JIS-L1045)を調べるため、日本染色検査協会に依頼したところ、いずれも4～5級であった。さらに、A<sub>1</sub>法および耐光性(JIS-L1044)も良好であり、吸水性(JIS-L1096 A法)についても、処理品および洗濯5回、10回繰り返し品のいずれも良好であった。

#### 実施例2：

実施例1で使用したと同様のアスコルビン酸水溶液(水1リットルに10gのアスコルビン酸微粉末を溶解)にビタミンE原液(日清製粉社製酢酸トコフェロールビタミンE酢酸エステル)5gを添加し充分攪拌して混合した後、この液60重量部に対して水性の変性アミノ酸系樹脂(三木理研工業社製：γ-ノチル-L-グルタミン酸N-カルボン酸無水物を重縮合させて得られた重合度約10000程

度のポリマーが10重量%の濃度であるエマルジョンで粘度約2000cpのもの)を40重量部の割合で混合し、充分に攪拌した後、実施例1と同様ナイロン製の白色バンテーストッキングを浸漬した。繊維組織内に液が充分浸透した後ストッキングを取り出し脱水および80℃30分間の乾燥を行なった。以上のような処理を5回反復してローズピンク色に染まった5種類のバンテーストッキングの処理品を得た。これらストッキングについても実施例1の場合と同様に各種の測定を行なったところ、紫外部拡散透過率は未処理品に比べて処理品および洗濯5回、10回繰り返し品はいずれも同じように約20%の差が認められ、実施例1の場合よりもより大きい効果のあることがわかった。また吸水性も未処理品が5分以上であるのに対し、2分14秒と一層向上していることが確認された。なお、この際の吸水性はつぎに示す方法で求めた。

すなわち、幅80mm、重量5gの長方形の試料をかるくロール状に巻き、試験かご(直径0.5mmの銅線で作った直径50mm、高さ80mm、網目20mm×20

■) に入れ、水温24～26℃の水面上12■の高さからかごを横にし、深さ約 200■の水の中に静かに落し、試験かごが完全に水面下に沈むまでの沈降時間を測定する。

なお、実施例1および実施例2で染色処理を行った各ストッキングの風合、摩擦堅牢度についても試験したが、いずれも良好で問題はなかった。  
(効果)

この発明のアスコルビン酸を主要成分とする染色剤はアミノ基、アミド基などの官能基を有する繊維と化学的に強固に結合し、その結果安定した赤色系のローズピンク色を発色し、染色された繊維品類はビタミンCによる効果によって、また処理の方法によってはさらにビタミンE、蛋白質類似のアミノ酸から誘導されるアミノ酸系高分子物質その他多くの生体活性物質の効果も付加されて、着用する人体の肌に対して非常に馴染みよく、適度の吸放湿性を有し、また紫外線に対する遮蔽性もあることから、この発明の染色剤の特にな着類、肌着類、靴下等への利用は非常に有効であるとい

える。

特許出願人

新紀産業株式会社

同 代理人

鎌 田 文 二

**WEST**

Generate Collection

Print

**Search Results - Record(s) 1 through 2 of 2 returned.**☒ 1. Document ID: JP 10131042 A

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

May 19, 1998

PUB-NO: JP410131042A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 10131042 A

TITLE: FIBER-TREATING COMPOSITION

PUBN-DATE: May 19, 1998

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KATO, DAISUKE

UMEZAWA, HIROAKI

TSUKAGOSHI, SUSUMU

KIYAMA, KENTAROU

INT-CL (IPC): D06 M 13/144; D06 M 13/165

## ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an inexpensive fiber-treating composition excellent in safety for human bodies, large in the adsorption of chemical agents to fibers in a process for rinsing a washed wear, and having an excellent deodorizing effect on malodors generated from human bodies, thereby useful as a softening and finishing agent, etc., and capable of imparting a high deodorizing effect to the wear, etc.

SOLUTION: This fiber-treating composition is obtained by dispersing bimolecular membrane multi-layered structure microsomes encapsulating at least one antioxidant selected from dibutylhydroxytoluene, butylhydroxyanisole, tocopherol, tocotrienol and an alkyl ascorbate ester in an amount of 0.3-10wt.% based on the whole amount of the composition in an aqueous phase. When a wear treated with this composition as a finishing agent is worn, the deodorizing effect is persisted for a long time, and the odor of sweat is suppressed. The treatment of socks with the finishing agent enables to inhibit the unpleasant odor of feet.

COPYRIGHT: (C) 1998, JPO

Full	Title	Citation	Front	Revised	Classification	Data	Reference	Sequences	Attachments	Claims	YMC	Draw Desc	Image
------	-------	----------	-------	---------	----------------	------	-----------	-----------	-------------	--------	-----	-----------	-------

☐ 2. Document ID: JP 10131042 A

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

May 19, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-343904

DERWENT-WEEK: 199830

COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Fibre treating composition imparting deodorising effect in clothing - containing antioxidant e.g. dibutyl hydroxy toluene in endoplasmic reticulum of biomolecular multilayered structure

PRIORITY-DATA: 1996JP-0297217 (October 18, 1996)

## PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<u>JP 10131042 A</u>	May 19, 1998		008	D06M013/144

INT-CL (IPC): D06 M 13/144; D06 M 13/165

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10131042A

## BASIC-ABSTRACT:

The fibre treating composition comprises at least one antioxidant selected from dibutyl hydroxy toluene, butyl hydroxy anisole, tocopherol, tocotrienol, and alkyl ascorbate. An endoplasmic reticulum of a bimolecular multilayered structure contains the antioxidant in amount of 0.3-10 wt.% of the compsn.

USE - A fibre treating compsn. provides a superior deodorant effect to clothing by using the fibre treating compsn. as a ductility softener.

ADVANTAGE - The fibre treating compsn. has safety to the human body and is available at lower costs. The fibre treating compsn. provides high adsorption to a fibre in rinsing the clothing, and has a superior deodorant effect to bad smells evolved from the human body. The clothing retains the deodorant effect for a long period of time. The bad smell is depressed against perspiration. Socks treated with the ductility softener depresses the bad smell.

Full | Title | Citation | Front | Review | Classification | Date | Reference | Sequences | Attachments | Claims | SWC | Draw Desc | Image

Generate Collection

Print

Terms

Documents

jp-10131042-\$.did.

2

**Display Format:**

-

Change Format

[Previous Page](#)

[Next Page](#)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-131042

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月19日

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

D 0 6 M 13/144

D 0 6 M 13/16

13/165

13/18

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平8-297217

(22) 出願日 平成8年(1996)10月18日

(71) 出願人 000006769

ライオン株式会社

東京都墨田区本所1丁目3番7号

(72) 発明者 加藤 大介

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 梅沢 宏明

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(72) 発明者 塚越 進

東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 小島 隆司 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 繊維処理組成物

(57) 【要約】

【解決手段】 ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、トコフェロール、トコトリエノール及びアスコルビン酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の酸化防止剤を組成物全体の0.3～10重量%内包した二分子膜多層構造の小胞体を水相中に分散してなることを特徴とする繊維処理組成物。

【効果】 本発明の繊維処理組成物は、人体への安全性に優れている上、安価であり、しかも、洗濯のすすぎ工程で薬剤の繊維への吸着性が高く、人体から出る悪臭に対して優れた防臭効果を有するもので、柔軟仕上げ剤等として利用することで衣類等に高い防臭効果を付与させることができる。従って、この仕上げ剤で処理した衣類を着用すると、防臭効果が長続きし、汗をかいても臭いが抑えられ、また、この仕上げ剤で靴下に処理をすると、足のいやな臭いが抑えられる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、トコフェロール、トコトリエノール及びアスコルビン酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の酸化防止剤を組成物全体の0.3～10重量%内包した二分子膜多層構造の小胞体を水相中に分散してなることを特徴とする繊維処理組成物。

【請求項2】 小胞体が、膜形成成分と酸化防止剤と水相の一部とからなる系を、膜形成成分の相転移点以上の温度下において高剪断を付加した状態で混練して、液晶組成物を形成させた後、該液晶組成物に水相の残量を添加混合することにより調製された請求項1記載の繊維処理組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、柔軟仕上げ剤等として利用することで衣類に優れた防臭効果を付与することができる繊維処理組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】人間の体から出る悪臭の原因物質は、汗などに含まれる皮脂等が皮膚表面の微生物によって酸化分解されて発生するものであることが知られている。従って、人体の悪臭の原因物質の発生を抑制する機構としては、(1)汗を出にくくする、(2)皮膚表面微生物の活動を抑える、(3)汗、皮脂の酸化分解を阻害するという方法が有効である。

【0003】このうち、(2)の方法は、微生物の活動を抑えることが可能な抗菌剤、殺菌剤を使用するもので、従来、特開平3-69670号公報には、抗菌性を有する特定の第四級アンモニウム塩を用いて衣類の抗菌防臭を行うもの、特開平4-222280号公報には、キトサン又は水溶性キトサン誘導体等の抗菌剤を用いて防臭機能をうたったものが提案されている。

【0004】しかしながら、これらの抗菌剤は高価である上、人体への安全性の点でも問題があった。また、上記の提案では、洗濯のすすぎ工程で上記の抗菌剤として使用される薬剤を効率的に繊維に付着させるのは困難であった。

【0005】一方、上記(3)の方法においては、酸化防止剤の使用が有効と考えられる。この場合、従来の衣料用仕上げ剤には通常酸化防止剤が配合されているが、ここで配合される酸化防止剤は繊維処理製品の劣化防止を目的としているため、使用量は少なく(通常0.1%以下の配合量)、これ自身で防臭機能を発現するには至っていない。

【0006】本発明は、上記事情に鑑みなされたもので、人体への安全性に優れている上、安価であり、しかも、洗濯のすすぎ工程で酸化防止剤の繊維への吸着性が高く、人体から出る悪臭に対して優れた防臭効果を有す

る繊維処理組成物を提供することを目的とする。

## 【0007】

【課題を解決するための手段及び発明の実施の形態】本発明者は、上記目的を達成するため鋭意検討を重ねた結果、ジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソール、トコフェロール、トコトリエノール及びアスコルビン酸アルキルエステルから選ばれる少なくとも1種の酸化防止剤を組成物全体の0.3～10重量%内包する二分子膜多層構造の小胞体を水相中に分散させること、この場合、特に二分子膜多層構造を形成し得る膜形成成分、上記酸化防止剤、水相の一部とからなる系を該膜形成成分の相転移点以上の温度下において、高剪断を付加した状態で混練して液晶組成物を形成させた後、該液晶組成物に水相の残量を添加混合して、膜形成成分からなる二分子膜多層構造に上記酸化防止剤が取り込まれた小胞体分散液を形成させて調製することにより、人体への安全性に優れている上、安価であり、しかも、洗濯のすすぎ工程で酸化防止剤の繊維への吸着性が高く、人体から出る悪臭に対して優れた防臭効果を有し、柔軟仕上げ剤等として利用することで衣類等に高い防臭効果を付与させることができる繊維処理組成物が得られることを見出し、本発明をなすに至った。

【0008】なお、本発明の繊維処理組成物における悪臭の発生を抑制する機構は、上記(3)に関係するものと思われるが、その抑制機構の詳細は明らかでない。

【0009】また従来、トコフェロール、ヒンダードフェノール系酸化防止剤等の酸化防止剤を配合した繊維処理組成物は、特開昭55-22024号、同55-22025号、同61-187920号、特開平2-210067号、同8-120563号公報等に提案されているが、特定の酸化防止剤を二分子膜多層構造の小胞体に内包させ、これを繊維処理組成物に配合して衣類に付着させることにより人体から出る悪臭を抑制することは、これら提案に記載されておらず、本発明者による新知見である。

【0010】以下、本発明につき更に詳細に説明すると、本発明の繊維処理組成物は、特定の酸化防止剤を内包した二分子膜多層構造の小胞体を水相中に分散してなるものである。

【0011】ここで、酸化防止剤としては、一般に酸化防止剤といわれるもののうち、油溶性のものが使用され、具体的には下記化合物から選ばれる1種類を単独で又は2種類以上を組み合わせて使用される。

合成系酸化防止剤：ジブチルヒドロキシトルエン(BHT)、ブチルヒドロキシアニソール(BHA)。

天然系酸化防止剤：トコフェロール、トコトリエノール、アスコルビン酸アルキルエステル(ステアレート、オレレート等)。

【0012】なお、酸化防止剤としては、この中で特にジブチルヒドロキシトルエン、ブチルヒドロキシアニソ

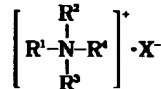


ール、トコフェロールが好ましく使用される。

【0013】上記酸化防止剤の配合量は、組成物全体の0.3～10%（重量%、以下同様）、好ましくは1～10%であり、配合量が0.3%未満では十分な防臭効果が得られず、10%を超えると二分子膜多層構造の小胞体に内包しづらくなる。

【0014】また、二分子膜多層構造の小胞体を形成し得る膜形成成分としては、例えばカチオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、リン脂質等が使用できる。

【0015】カチオン界面活性剤としては、下記一般式\*10



（但し、式中R<sup>1</sup>は炭素数10～24のアルキル基又はアルケニル基、R<sup>2</sup>は炭素数1～3のアルキル基、炭素数10～24のアルキル基又はアルケニル基であり、R<sup>3</sup>及びR<sup>4</sup>はそれぞれ無置換であってもよく、-O-、-CONH-、-COO-等の官能基で分断もしくは-O\*

R<sup>5</sup>-OH

（但し、式中R<sup>5</sup>は炭素数12～22のアルキル基である。）

【0017】式（1）の第4級アンモニウム塩として具体的には、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジステアリルジメチルアンモニウムクロライド、ドデシルトリメチルアンモニウムクロライド、ジ牛脂アルキルジメチルアンモニウムブロマイド、ジオレイルジメチルアンモニウムクロライド、オレイルトリメチルアンモニウムクロライド等、アミノ酸系カチオン界面活性剤としては、ヤシ油脂肪酸L-アルギニンエチル-DL-ピロリドンカルボン酸、4-グアニジノブチラウリルアミド酢酸等が例示される。第3級アミン塩としては、ジステアリルメチルアミン塩酸塩、ジオレイルメチルアミン塩酸塩、ジステアリルメチルアミン硫酸塩等が例示されるが、これらの第3級アミン塩の場合、アルキル鎖は、-COO-、-CONH-等の官能基で分断されていてもよい。また、イミダゾリン塩としては、1-オクタデカノイルアミノエチル-2-ヘプタデシルイミダゾリン塩酸塩、1-オクタデセノイルアミノエチル-2-ヘプタデセニルイミダゾリン塩酸塩等、イミダゾリニウム塩としてメチル-1-牛脂アミドエチル-2-牛脂アルキルイミダゾリニウムメチルサルフェート、メチル-1-ヘキサデカノイルアミドエチル-2-ペンタデシルイミダゾリニウムクロライド、エチル-1-オクタデセノイルアミドエチル-2-ヘプタデセニルイミダゾリニウムエチルサルフェート等が例示される。更に、式

（2）の高級アルコールとしては、セトステアリアルアルコール、ドデシルアルコール、セチルアルコール、ステアリアルアルコール、ベヘニルアルコール等が例示される。これらの膜形成成分は、製造される小胞体分散液の用途、目的により適宜選定することができる。

\*（1）で示される第4級アンモニウム塩、第3級アミン塩、イミダゾリン塩、イミダゾリニウム塩、アミノ酸系カチオン界面活性剤などのカチオン界面活性剤から選ばれる1種又は2種以上が用いられ、また、上記カチオン界面活性剤と下記一般式（2）で示される高級アルコールとの混合物も好適に使用し得、これらの中でも特に第4級アンモニウム塩が好適である。

【0016】

【化1】

…（1）

※H等の官能基で置換されていてもよい。R<sup>3</sup>は炭素数1～3のアルキル基、R<sup>4</sup>は炭素数1～3のアルキル基又はベンジル基であり、Xはハロゲン原子又はモノアルキル硫酸基である。）

…（2）

20★【0018】一方、ノニオン界面活性剤としては、ポリエトキシ化脂肪アルコール、グリセロールモノ脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリエトキシ化ソルビタン脂肪酸エステル等が挙げられ、またリン脂質としてはホスファチジルコリン、ホスファチジルエタノールアミン、スフィンゴエミリン等が挙げられる。

【0019】上記膜形成成分の使用量は、組成物全体の1～30%、特に2～20%が好ましく、1%に満たないと膜形成ができない場合があり、30%を超えると小胞体形成が困難になる場合がある。

【0020】更に、膜形成成分と酸化防止剤との比は、重量比で30：1～1：1、より好ましくは20：1～2：1、更に好ましくは10：1～2：1の範囲が好ましく、30：1を超えると酸化防止剤の量が少なく防臭効率が悪くなり、1：1未満では二分子膜多層構造の小胞体に酸化防止剤を内包することが困難となる。

【0021】本発明では、上記膜形成成分による膜形成を容易にするために、上記膜形成成分と共にエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン等の多価アルコールやエタノール、イソプロピルアルコール等の低級アルコールなどの有機溶剤、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸及びポリオキシエチレンアルキルエーテル、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の各種乳化剤などの添加剤を通常の使用量で配合することもできる。

【0022】また、上記酸化防止剤に加え油分として、衣料用仕上げ剤などの繊維処理組成物に通常使用されている疎水性の油分を配合することができ、例えばシリコンオイル、環状シリコン、変性シリコンなどの合成油、流動パラフィン、流動イソパラフィン、パラフィ

ンワックスなどの鉱油、ホホバ油、オリーブ油、オリーブスクワラン、ヒマシ油、カルナウバワックスなどの植物油、ラノリン、スクワラン、ミンク油などの動物油、ラウリン酸ヘキシル、パルミチン酸イソプロピル、オレイン酸、ステアリン酸などを挙げることができ、更に必要に応じ、トリクロサン、ヒノキチオール、トリクロカルバン、イソプロピルメチルフェノールなどの油溶性の抗菌・殺菌剤、ブチルパラベン、プロピルパラベン、安息香酸、サリチル酸、ソルビン酸などの油溶性の防腐剤、リナロール、シトロネロール、ゲラニオール、ゲラニルアセテートなどの油溶性の香料、その他油溶性のUV吸収剤、防虫剤、保湿剤等を挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用することができる。

【0023】上記油分の使用量は、分散液全体に対して0.1～20%程度とすると好適であり、上記膜形成成分に対する比率は、膜形成成分に対して上記酸化防止剤を含む油分を1:1以下とすることが望ましく、膜形成成分より油分が多くなると二分子膜多層構造での包含が不十分となる場合がある。なお、使用する油分の融点が高い場合は、上記のような低級アルコールなどの有機溶媒や他の液体油分に溶かして用いてもよい。

【0024】また、水相成分としては、水の他に乳化剤、分散安定剤、低温安定化剤、無機塩類、色素及びその他の各種水溶性有効成分等が例示される。具体的には、乳化剤としてポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、グリセリン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、脂肪酸ポリエチレングリコール等の非イオン界面活性剤など、分散安定剤としてポリアクリル酸、カルボキシメチルセルロース、カルボキシビニルポリマーなど、低温安定化剤としてエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリンなど、無機塩類として塩化ナトリウム、塩化カルシウム等の塩酸塩、硫酸ナトリウム塩等の硫酸塩など、色素としてアシッドレッド13、アシッドブルー9、アシッドイエロー141、リアクティブブルー、その他の各種水溶性有効成分としてイソチアゾロンなどの抗菌剤、ヒドロキシエタンジホスホン酸などの酸化防止剤などが挙げられる。なお、上記水相成分の使用量は通常量とすることができる。

【0025】本発明の繊維処理組成物は、膜形成成分と酸化防止剤及び必要により配合される他の油分とを予め混合し、水相に乳化分散して処方しても、あるいは膜形成成分と酸化防止剤及び必要により配合される他の油分とを別々に水相に乳化分散させて処方してもよいが、小胞体の膜形成成分、酸化防止剤、更には他の油相成分と水相の一部とからなる系を膜形成成分の相転移点以上の温度下において、高剪断を付加した状態で混練して液晶組成物を形成させた後、該液晶組成物に水相の残量を添

加混合することにより二分子膜多層構造に酸化防止剤が取り込まれた小胞体分散液を形成させて製造することが好ましい。

【0026】ここで、液晶組成物の形成温度は、膜形成成分の相転移温度( $T_c$ )以上であることを必要とする。液晶組成物形成温度が $T_c$ に満たないと、液晶が形成されない。液晶組成物の形成温度と $T_c$ との温度差は、特に制限されるものではなく、液晶形成が可能な温度範囲内で適宜選定することができるが、通常、液晶組成物の形成温度が $T_c$ よりも5～20℃、特に10～15℃程度高いことが望ましい。

【0027】また、液晶組成物を形成するために上記膜形成成分及び上記酸化防止剤を含む油分と共に混合される水相量は、使用する膜形成成分と油分の種類によって適宜選定されるが、通常、使用される水相の全量の10～50%であって、液晶組成物中における油相(膜形成成分及び上記酸化防止剤を含む油分):水相=2:1～1:2となる量が好適である。なお上記膜形成成分と油分と水相の一部とを混合する場合、容器内にこれらを添加する順序は特に制限されず、全部を同時に添加してもよい。

【0028】上記各成分を混合しながら、高剪断を付加して混練する装置は、その機種は特に制限されないが、系の粘度が液晶組成物が形成されるに従って高くなることを考慮すれば、高粘度物を全体混合でき、且つ剪断力の高い羽根を有するものが望ましい。

【0029】なお、攪拌装置のタイプとしては、1組の羽根によって上記攪拌特性を確保できる装置と複数組の羽根によって上記攪拌特性を確保できる装置との2種類に大別できるので、以下、それぞれの装置に分けて付加される剪断について説明する。

【0030】まず、1組の羽根で全体混合と高剪断力を確保できる装置について図面を用いて説明する。このタイプの装置の場合、図1に示すように、通常、攪拌特性を考えると、剪断力は攪拌槽1内での羽根2先端の周速が支配的であり、全体混合については、攪拌槽1全体における単位液体積当たりの羽根2の回転による動力や攪拌槽1全体における単位液体積当たりの羽根2の吐出流量が支配的である。従って、本発明において高剪断を付加するには、羽根2先端の周速に着目する必要があり、本発明の場合、羽根2先端の周速 $U_t$  [m/s]のレベルが、装置の大きさにはかわらず、5m/s以上、好ましくは7m/s以上25m/s以下、より好ましくは10m/s以上25m/s以下とすることによって、高剪断を付加することができる。なお、羽根2先端の周速 $U_t$ は、下記式により算出することができる。

$$【0031】U_t = \pi \times n \times d$$

$n$ : 羽根回転数 [rps],  $d$ : 羽根径 [m]

【0032】この場合、上記周速 $U_t$ によって剪断の程度は規定できるが、全体混合力を確保するには、装置の

大きさに関するファクターを考慮する必要があり、そのためには下記式で定義される見掛けの剪断速度によって規定することが望ましい。

【0033】見掛けの剪断速度 $=U_t/(D-d)$

$U_t$ : 剪断速度[m/s],  $d$ : 羽根径[m],  $D$ : 攪拌槽径[m]

【0034】通常の混練装置の場合、羽根2先端の周速 $U_t$ を一定にすると、装置が大きくなるにつれて羽根2と攪拌槽1との間の距離が大きくなり、見掛けの剪断速度の値は小さくなるものである。このような見掛けの剪断速度を用いて本発明の高剪断を規定する場合、見掛けの剪断速度が100~1000[s<sup>-1</sup>]程度であることが好ましい。

【0035】また、剪断力と全体混合の同時確保をするには、羽根径 $d$ と攪拌槽径 $D$ との比 $d/D$ を0.7以上にすることが好ましい。なお、その上限は0.9以下であることが好ましい。このような攪拌特性を有する具体的な装置としては、例えばラインミキサー、パワーミキサー、スパイラルミキサーなどを使用すると好適である。

【0036】次に、複数組の羽根を備えた装置としては、図2に示すように、高剪断を与えることができる羽根2とその周囲を囲う内径 $D'$ のステーター3、全体混合を行なうことができる掻き取り型の羽根4とを備えた装置が使用される。このような装置の場合、本発明の高剪断を付加するには、羽根2先端の周速 $U_t$ [m/s]のレベルを5m/s以上、好ましくは7m/s以上25m/s以下、より好ましくは10m/s以上25m/s以下とすると共に、上記 $D$ に代えてステーター3の内径 $D'$ を用いて算出された見掛けの剪断速度を1,000~10,000[s<sup>-1</sup>]程度とすることが好ましい。また、複数組の羽根を備えた装置の場合、上記装置とは別に図3に示すように、通常高剪断を与えることができる羽根2と全体混合を行なうことができる掻き取り型の羽根4とを備えた装置も使用される。このような装置の場合、本発明の高剪断を付加するには、上記と同様に羽根2先端の周速に着目する必要があり、その程度は、5m/s以上、好ましくは7m/s以上25m/s以下、より好ましくは10m/s以上25m/s以下とすることによって、高剪断を付加することができる。

【0037】上記のような複数組の羽根を備えた装置において、上記攪拌特性を付与できる羽根2としては、ホモミキサー、ディスペルミキサーなどが例示されるが、通常これらの羽根径と攪拌槽径との比 $d/D$ は、0.2~0.4程度であり、系の粘度が液晶組成物が形成されるに従って高くなることを考慮すれば、このような羽根2のみでは攪拌槽の全体を混合するには力不足である。そこで、高粘度物の混合に適した掻き取り型の羽根4が好適に併用されるが、この場合、高剪断を付加する羽根2に効率的に液を供給するためには、掻き取り型の羽根

4の先端の周速として1m/s以上の流動を付加することが好ましい。

【0038】これらの攪拌特性を有する具体的な装置としては、例えばアジホモミキサー、逆流ミキサー、ハイブリッドミキサーなどを使用すると好適である。

【0039】本発明は、このような混練工程によって、膜形成成分と上記酸化防止剤を含む油分と水相の一部とからなる混合液から液晶組成物を形成するものであるが、かかる工程において液晶組成物が形成されたか否かは、液晶組成物が形成された場合、系の粘度が数百~数万P(ポイズ)と高くなるので、この粘度変化を利用して確認することができる。

【0040】なお、このような液晶組成物が形成された系を凍結した後に裁断し、その裁断表面の型を取って、透過型電子顕微鏡で観察することにより、多層構造の存在を確認することができる。この多層構造は、膜形成成分による二分子膜と水層とにより形成されたものであり、この場合、膜形成成分の分子は、互いにその疎水基を膜の内側に向けて配列するので、油分はこのような二分子の疎水基間に微小単位で分散されていると考えられる。

【0041】更に、上記液晶組成物と水相の残部とを混合して、目的とする小胞体が分散した液を得ることができる。この場合、混合温度は、上記膜形成成分の相転移温度以下でも製造可能であるが、膜形成成分が固まってくることを考慮すれば、上記相転移温度以上で行なうことが好ましい。また、液晶組成物と残りの水相の添加順序は、特に問わず、例えば同時に添加してもよい。この混合・分散工程における剪断力は、特に制限されず、通常の乳化分散工程における程度の剪断力、即ち、通常の乳化分散に使用される機械の通常使用範囲であればよいが、本発明の場合、液晶組成物の粘度が高いという点を考慮すれば、滞留時間を長くして、剪断のかかる時間を増やすことが望ましい。

【0042】従って、本発明の上記混合・分散工程においては、通常の乳化分散用の装置が使用されるが、このような装置としては、通常、高剪断型分散装置が使用され、具体的には、ホモミキサー、マイルダー、クレアミックス、ラインミキサー、アジホモミキサー、ホモミックスラインフロー、ディスペルミキサー、逆流ミキサーなどを挙げることができ、これらは1種単独で又は2種以上を適宜組み合わせ使用してもよい。また、この場合、系の粘度は、数10~数100cP(センチポイズ)程度であるので、掻き取り羽根はあっても無くてもよい。

【0043】なお、上記工程によって得られた小胞体分散液に、さらに色素などを添加してもよく、また、分散工程後に冷却を行ってもよい。さらに、仕上げ段階(小胞体分散液が形成された段階)における温度は、膜形成成分の転移点以上であってよく、相転移点以下となつ

て二分子膜多層構造の二分子膜が固まっている状態となっていてよい。

【0044】上記小胞体分散液は、そのまま衣料用仕上げ剤等の繊維処理組成物として使用できる。

【0045】

【発明の効果】本発明の繊維処理組成物は、人体への安全性に優れている上、安価であり、しかも、洗濯のすすぎ工程で薬剤の繊維への吸着性が高く、人体から出る悪臭に対して優れた防臭効果を有するもので、柔軟仕上げ剤等として利用することで衣類等に高い防臭効果を付与させることができる。従って、この仕上げ剤で処理した衣類を着用すると、防臭効果が長続きし、汗をかいても臭いが抑えられ、また、この仕上げ剤で靴下に処理を

【0046】

【実施例】以下、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明は下記実施例に制限されるものではない。なお、各例中の％はいずれも重量％である。

【0047】〔実施例、比較例〕表1に示す組成の繊維処理組成物(仕上げ剤)を下記方法で調製し、この組成物について、下記の証原基記載のジブチルヒドロキシトルエンの確認試験法を用いて、すすぎ工程における酸化防止剤の吸着を確認する試験及び防臭機能の評価を行った。結果を表1に示す。

【0048】〔繊維処理組成物の調製方法〕膜形成成分、酸化防止剤及び油相と水相の一部(膜形成成分、酸化防止剤及び油相に対する水相成分比率160％)とを50℃に温め、高剪断下で混練し、まず液晶組成物を作製し、この液晶組成物に予め50℃(膜形成成分の相転移温度+13℃)に加熱した残りの水相を高剪断をかけて添加、混合し、所定の仕上げ剤を得た。

【0049】なお、液晶形成には、ラインミキサーを用い、 $d/D=0.8$ 、羽根先端の周速 $U_t=9\text{m/s}$ 、 $D-d=0.013\text{m}$ 、見掛けの剪断速度 $U_t/(D-d)=692\text{S}^{-1}$ 、攪拌時間=1分とし、添加・混合(分散)にはホモミキサーを用いた。

【0050】得られ組成物につき、小胞体の確認を以下のように行った。

#### 小胞体の確認

分散液を偏光顕微鏡を用いて直交偏光条件下で600倍で観察し、二分子膜多層構造を持つ小胞体の存在を示す十字ニコル像が現れたか否かを調べ、以下の判定基準に

よって判定した。

○：十字ニコルが広い範囲にわたって見える

×：十字ニコルが見えない

〔確認試験法〕BHT(ジブチルヒドロキシトルエン)又はBHA(ブチルヒドロキシアニソール)を含む水溶液1mlに希塩化第二鉄溶液(1Nの塩化第二鉄溶液2mlに水を加えて100mlにしたもの)4滴を加えても呈色しないが、更に $\alpha$ 、 $\alpha'$ -ジピリジルの小結晶を加えると、液は赤色を呈することを利用し、下記試験法に従って、すすぎ工程における酸化防止剤(BHT又はBHA)の吸着を評価した。

#### 試験法

市販洗濯機に衣類(半袖肌シャツ)1kg、水道水30リットル及び市販洗剤(ライオン(株)製ハイトップ)20gを入れ、10分間洗浄後、衣類を1分間脱水し、次いで水道水30リットルで10分間すすぎを2回行った。この2回目のすすぎの際に繊維処理組成物6.6mlを添加した。

【0051】また、比較のため、同様の方法で2回目のすすぎの際にBHTを単に水中に分散しただけのもの(BHTは上記と同量)を添加した試験も実施した。

【0052】上記確認試験に基づいて2回目のすすぎ液中の残留BHT量を液の着色により下記基準により判定した。

○：呈色せず

×：赤く呈色する

【0053】〔防臭機能の試験方法〕繊維処理組成物(仕上げ剤)を靴下の左足に、市販の柔軟剤(ライオン(株)製ソフランC)を靴下の右足にそれぞれ洗濯機で処理(靴下1kgに対して仕上げ剤6.6ml、水30リットル、温度25℃)し、パネラー10人に8時間着用させた後、左右の靴下の臭いをパネラー10人により下記基準で官能評価した。

#### 官能評価基準

○：市販品処理品より臭わないと評価した人が10人中半数以上である。

△：市販品処理品より臭わないと評価した人が10人中3～4人である。

×：市販品処理品より臭わないと評価した人が10人中2人以下である。

【0054】

〔表1〕

1 1

1 2

			実 施 例							比較例	
			1	2	3	4	5	6	7	1	2
組成成分(%)	膜形成成分	塩化ジステアリルジメチルアンモニウム	13	13	13	13	13	13	13	13	13
	油 相	香料	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
		流動パラフィン	2	2	2	-	-	-	-	-	-
	酸化防止剤	ジブチルヒドロキソトルエン	1	2	0.5	-	4	1	0.5	-	0.2
		ブチルヒドロキシアニソール	-	-	0.5	-	-	-	-	-	-
		トコフェロール	-	-	-	1	-	-	-	-	-
	水 相	塩化カルシウム	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
		エチレングリコール	5	5	5	5	5	5	5	5	5
		ポリオキシエチレンオレイルエーテル	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
		抗菌剤	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
		色素	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量	微量
		精製水	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス	バランス
	計		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
評価	小胞体の存在		○	○	○	○	○	○	○	○	○
	酸化防止剤の吸着		○	○	○	-	○	○	○	-	○
	防臭機能		○	○	○	○	○	○	△	×	×

【0055】なお、酸化防止剤の吸着を確認する試験において、上記試験の結果、本発明の繊維処理組成物（BHT又はBHAを二分子膜多層構造の小胞体に包み込んだもの）は呈色しなかったが、BHTを単に水中に分散しただけのものは、赤く呈色した。従って、本発明の組成物では、すすぎ液に添加したBHTのほぼ全量が衣類に吸着したことがわかった。

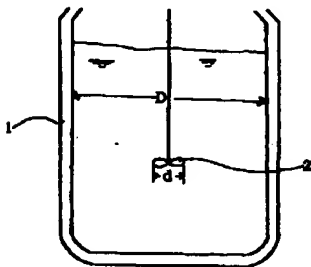
\*【図面の簡単な説明】

【図1】液晶組成物を形成する装置の一例を示す概略断面図である。

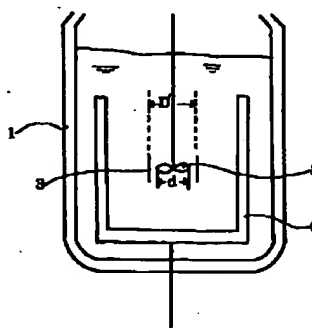
【図2】液晶組成物を形成する装置の他の例を示す概略断面図である。

【図3】液晶組成物を形成する装置の別の例を示す概略断面図である。

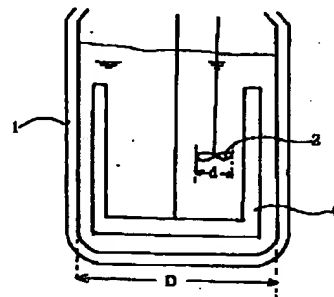
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 貴山 健太郎  
東京都墨田区本所1丁目3番7号 ライオ  
ン株式会社内